

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Gilbert GUIDOT

Ingenieur E.S.C.I.L.

Titulaire de la Maîtrise de Chimie Physique

HYDROGENOLYSE ET ISOMERISATION DE L'INDANE SUR CATALYSEURS METALLIQUES

Soutenue le 18 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

M.M J.E. GERMAIN

Président

G. DESCOTES

J.P. WAUQUIER

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0021

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Gilbert GUIDOT

Ingénieur E.S.C.I.L.

Titulaire de la Maîtrise de Chimie Physique

HYDROGENOLYSE ET ISOMERISATION DE L'INDANE

SUR CATALYSEURS METALLIQUES

Soutenue le 18 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

M.M J.E. GERMAIN

Président

G. DESCOTES

J.P WAUQUIER

} Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UN IES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UN IES

U. E. R. médicale Grange-Blanche
U. E. R. médicale Alexis Carrel
U. E. R. médicale LYON-Nord
U. E. R. médicale LYON-Sud-Ouest
U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques

U. E. R. des Techniques de Réadaptation
U. E. R. de Biologie Humaine

U. E. R. d'Education Physique et Sportive
U. E. R. des Sciences Odontologiques
U. E. R. de Mathématiques
U. E. R. de Physique
U. E. R. de Chimie et Biochimie
U. E. R. des Sciences de la Nature
U. E. R. de Biodynamique et Psychopé-
dagogie
U. E. R. de Physique Nucléaire
U. E. R. de Mécanique
Observatoire
Institut Universitaire de Technologie 1
Institut Universitaire de Technologie 2

DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN
M. le Professeur C. GIROD
M. le Professeur A. BERTOYE
M. le Professeur L. TOLOT
M. M. CARRAZ, Maître de
Conférences agrégé
N.
M. J. C. CZYBA, Maître de
Conférences agrégé
M. A. MILLON, Professeur EPS
M. R. VINCENT
M. le Doyen BRACONNIER
M. le Professeur M. DUFAY
M. le Professeur D. GAUTHERON
M. le Professeur L. DAVID
M. R. FONTANGES, Maître
de Conférences
M. le Professeur A. SARAZIN
M. le Professeur J. MATHIEU
M. le Professeur J. H. BIGAY
M. le Professeur B. POUYET
M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. E. GERMAIN

DIRECTEUR

DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

En témoignage de ma profonde admiration.

A MES PARENTS

En témoignage de toute mon affection.

A MON FILS

A MA FEMME

Avec toute ma tendresse et mes remerciements
pour l'aide qu'elle m'a apportée dans ce travail

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1968 à 1972 dans le Laboratoire de Catalyse Organique de l'Université Claude Bernard de LYON, à l'E. S. C. I. L.

Avant de l'exposer, nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J. E. GERMAIN pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire et pour la bienveillante attention avec laquelle il nous a inspiré et guidé dans ce travail.

Nous assurons de notre respectueuse gratitude Monsieur G. DESCOTES, Professeur à l'Université Claude Bernard de LYON, ainsi que Monsieur J. P. WAUQUIER, Chargé de Recherches à l'Institut Français du Pétrole pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur PETIT, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de LILLE de nous avoir fait parvenir des échantillons chromatographiques qui ont considérablement facilité la deuxième partie de notre étude.

En qualité "d'Assistant à temps complet" nous sommes profondément reconnaissant à l'E. S. C. I. L. des facilités accordées pour la réalisation de ce travail.

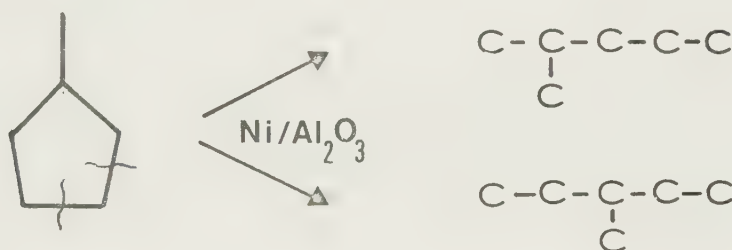
Au cours de toutes ces années, nous avons pu apprécier la collaboration et la bonne humeur de nos camarades de laboratoire, qu'ils trouvent ici le témoignage de notre amitié.

I - INTRODUCTION GENERALE

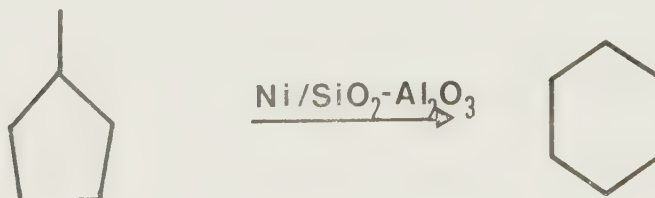
Sous atmosphère d'hydrogène, en présence de catalyseurs métalliques tels que Ni, Co, Pt, un hydrocarbure saturé peut, soit être hydrogénolysé, soit être isomérisé.

Par exemple :

- A 240°C sur nickel-alumine, le méthyl-cyclopentane (1), (2) donne uniquement les 2 et 3 méthyl-pentanes, plus des produits de dégradations.



- A 280°C sur nickel-silice-alumine, sous 25 atm. d'hydrogène, on n'obtient pratiquement que du cyclohexane (3).



Ces deux types de catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses études dont nous résumerons les principaux résultats, lesquels ont permis d'orienter notre travail.

I-1- Catalyseurs d'hydrogénolyse

a) Support

Le rôle du support est encore très mal défini. GAULT et coll. (4) affirment qu'il n'a aucune activité catalytique. Son rôle n'est que de répartir les cristallites du métal en plus ou moins gros agglomérats suivant sa concentration. J.H. SINFELT (5) remarque des variations importantes d'activité spécifique dans l'hydrogénolyse de l'éthane sur catalyseurs au nickel et au cobalt suivant le support utilisé :



b) Métal

C'est l'élément actif du catalyseur. L'ordre d'activité pour la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane par les métaux usuels du groupe VII est le suivant (5) :



Le nickel, extrêmement actif, conduit à d'importantes réactions de déméthylation, alors que le platine semble être un catalyseur plus sélectif pour l'ouverture des cycles (6).

I-2- Catalyseurs bifonctionnels

Ils sont obtenus en ajoutant un métal de transition sur un support acide. Différentes théories permettent d'expliquer l'isomérisation sur ce type de catalyseur (7). Nous supposons en accord avec MILLS et coll. (8) que le support est l'élément actif, le métal se bornant à établir un équilibre entre l'hydrocarbure saturé, l'oléfine et l'hydrogène.

Ainsi, de tels catalyseurs, préparés à partir de métaux connus pour leurs propriétés hydrogénantes (Ni, Co, Pt, Pd) ont un comportement voisin (9).

Le mécanisme de l'isomérisation peut se représenter ainsi :



Un tel schéma explique que l'isomérisation se produit à plus basse température sur catalyseurs bifonctionnels que sur catalyseurs acides, car il est plus facile d'isomériser une oléfine qu'un hydrocarbure saturé.

I-3 - But de notre travail

Nous avons, en utilisant les deux types de catalyseurs définis précédemment, étudié leur influence sur la nature et la distribution des produits de réactions de l'indane.

II - HYDROGENOLYSE DE L'INDANE

II-1 - Introduction

Les premiers résultats furent ceux publiés par TUROVA-POLLAK (10) qui, lors de la déshydrogénation de l'hexahydroindane en phase vapeur sur platine-charbon actif à 380°C, a observé la formation d'ortho-éthyl-toluène. Sur nickel-kieselguhr, sous pression d'hydrogène (100 atm.), V.N. IPATIEFF (11) remarque que la réaction procède par deux étapes distinctes :

a) vers 160°C : hydrogénation du noyau aromatique

b) vers 250°C : hydrogénolyse de l'hexahydroindane probablement formé en méthyl-1 éthyl-2 cyclohexane et diméthyl-1,2 cyclohexane.

Sur nickel-alumine, sous faible pression d'hydrogène (1-5 atm.), V. PENCEV et N. DAVIDOVA (12) ont montré que les conditions optimales de réaction (maximum de sélectivité en produits de coupure primaire et d'activité du catalyseur) étaient réalisées à 350°C pour 50 % de nickel.

De nombreux auteurs (13) , (14) , (15), ont étudié la réaction inverse de déshydrocyclisation d'alkyl-benzènes en indane. A partir de 430°C, l'équilibre est déplacé vers la formation d'indane. Contrairement au thiophène qui favorise la réaction de coupure (13), l'ammoniac, mélangé en faible quantité (1 %) à l'ortho-éthyl-toluène, permettrait d'augmenter sur catalyseur platine-alumine à 1 % de platine, les quantités d'indane formé (15).

II-2- But de notre travail

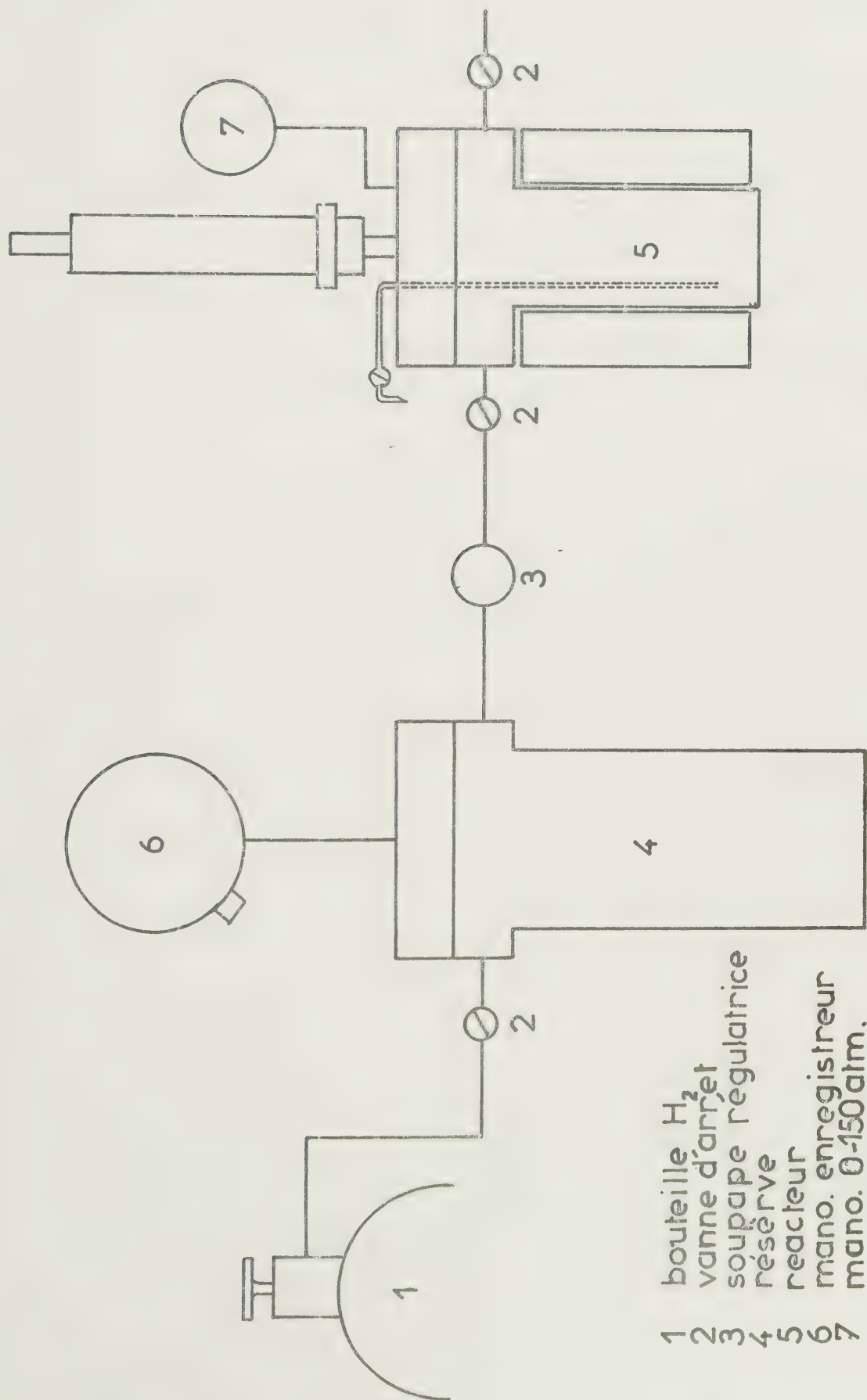
En opérant dans des conditions d'hydrogénation destructive (haute température et haute pression), nous avons repris avec un appareillage et une technique d'analyse plus perfectionnés, l'étude commencée par V.N. IPATIEFF en 1949. Nous avons identifié les différents produits de réaction et étudié l'influence des conditions expérimentales sur leur distribution. L'étude de leur évolution en fonction du taux de conversion globale en réactif nous a permis de proposer pour cette réaction, un schéma réactionnel réel et d'estimer les valeurs des constantes de vitesses relatives des divers processus.

II-3- Appareillage et techniques

L'appareillage se compose (schéma I) :

- d'un réacteur : c'est un autoclave de 300 cm³, de marque "Autoclaves Engineers", à agitation magnétique. Il est entouré d'une enceinte chauffante régulée par un système de tout ou rien permettant de maintenir une température constante à plus ou moins 3°C près entre 100 et 400°C. Il est muni d'un manomètre type "pétrole" mesurant la pression intérieure.

- Ce réacteur est relié par l'intermédiaire d'une soupape régulatrice Pressure controllers, type : P 133/80/ER/2 (Industries Metrople France) à une réserve d'hydrogène de un litre dont on peut suivre les variations de pression à l'aide d'un manomètre Bourdon O-400 bars transmetteur d'indications à distance (type POL). La température du réacteur ainsi que la pression de la réserve, sont enregistrées en fonction du temps sur un appareil Philips multivoies de type Transokomp 288.



1 bouteille H_2
 2 vanne d'arrêt
 3 soupape régulatrice
 4 réservoir
 5 réacteur
 6 mano. enregistreur
 7 mano. 0-150 atm.

Schéma 1

II-4- Mode opératoire

Le catalyseur fraîchement réduit , (la technique de réduction sera indiquée ultérieurement) est introduit sous courant d'azote dans l'indane après refroidissement sous hydrogène. Le mélange réactionnel est ensuite placé dans le réacteur qui, après fermeture doit être soigneusement purgé (la présence d'oxygène pouvant être une cause d'empoisonnement (16)). On règle ensuite par l'intermédiaire de la soupape régulatrice 3 la pression dans ce dernier. Après avoir affiché sur le régulateur la température T_f de réaction, on met l'agitation en route.

Pour une certaine température T_d , l'hydrogénation du noyau aromatique de l'indane se traduit par une brusque diminution de la pression dans la réserve 4 . Du fait de l'exothermicité de la réaction :

$\Delta H = - 46$ Kcal/mole, (17) la température du réacteur s'élève assez rapidement à la valeur finale T_f désirée. A partir de ce moment commence l'hydrogénolyse.

En maintenant les paramètres pression et température constants, des prises d'échantillons à intervalles de temps réguliers (la fréquence dépendant de la vitesse de réaction) permettent de suivre l'évolution de la composition du milieu réactionnel.

II-5- Analyse

L'analyse des produits de réaction est faite sur chromatographe Perkin-Elmer F.20 à ionisation de flamme, muni d'une colonne capillaire de type I.G. à garnissage squalane, de 50 mètres de long. Le réglage des débits d'hydrogène et d'azote est celui indiqué par le constructeur :

- gaz vecteur : azote

débit dans la colonne : 1,5 cc/mn

débit de la fuite : 260 cc/mn

- détecteur

débit d'hydrogène : 36 cm³/mn

débit d'air : 340 cm³/mn

Avec une température de four de 100°C et une température d'injecteur de 180°C, la séparation des produits est complète en 15 minutes, l'indane étant le produit de queue.

II-5-1 - Analyse qualitative

Les produits d'hydrogénolyse de l'indane ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention avec des échantillons purs. Les alkyl-cyclohexanes ont été obtenus par hydrogénation sur nickel de Raney des alkyl-benzènes correspondants. A titre d'exemple, nous donnons le chromatogramme d'une prise d'échantillon prélevé au cours d'une opération sur Ni K II (chromato. 1).

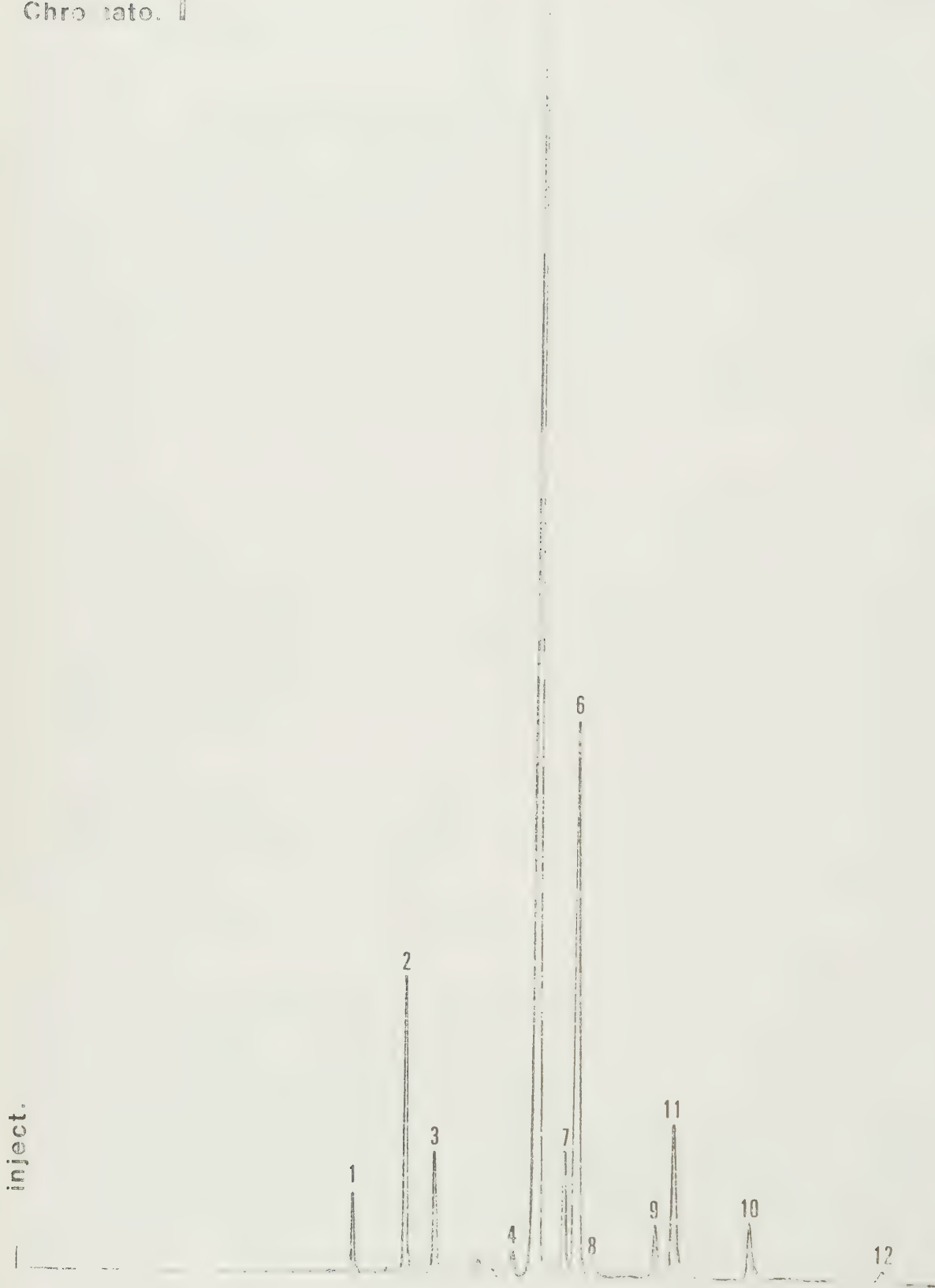
L'analyse des gaz en fin de réaction révèle uniquement la présence de méthane.

II-5-2 - Analyse quantitative

L'étalonnage du chromatographe a été réalisé à l'aide des échantillons préparés pour l'identification. Nous avons pu vérifier la linéarité de la réponse du détecteur en fonction du nombre de moles injectées. Certains produits que nous n'avons pu nous procurer à l'état pur (les cyclohexaniques présentant des isomères cis et trans) ont été encadrés entre deux échantillons et nous avons estimé que la hauteur des pics était inversement proportionnelle au temps de rétention.

Chromato. 1

inject.



II-5 3- Produits identifiés au cours de l'hydrogénolyse de l'indane

Les différents produits sont indiqués suivant leur ordre de sortie (chromato. 1).

Produits	T _E °C/760 mm/Hg
1 méthyl-cyclohexane	101,5
2 diméthyl-1,2 cyclohexane <u>trans</u>	123
3 diméthyl-1,2 cyclohexane <u>cis</u>	129,6
4 ortho-xylène	
5 méthyl-1 éthyl-2 cyclohexane <u>trans</u>	151,6
6 méthyl-1 éthyl-2 cyclohexane <u>cis</u>	155
7 n-propyl-cyclohexane	156,7
8 n-propyl-benzène	158
9 hexahydroindane <u>trans</u>	159
10 hexahydroindane <u>cis</u>	166
11 ortho-éthyl-toluène	165
12 indane	178
13 indène	182,4

II-6- Réactif

L'indane est préparé par hydrogénation de l'indène (Fluka ou Prolabo, de qualité technique) sous pression d'hydrogène 100 atm. en présence de nickel de Raney. La réaction se produit vers 50°C et est accompagnée d'un important dégagement de chaleur : $\Delta H = -22$ Kcal/mole (22) , la température dans l'autoclave pouvant s'élever jusqu'à 150°C . On récupère en fin de réaction un liquide généralement plus clair que celui de départ.

Après distillation sous pression réduite (12 mm de Hg à 65°C) on obtient un produit qui par analyse chromatographique ne fait apparaître qu'un seul pic et dont l'indice de réfraction correspond à celui de l'indane : $n_d^{20} = 1,5770$; nous l'appellerons "indane A " .

Comme nous le verrons par la suite, les problèmes rencontrés au cours de notre étude nous ont amenés à faire subir à l'indane A le traitement suivant.

- Elimination du benzonitrile

Ce composé est éliminé par hydrolyse alcaline en traitant l'indane A par une lessive de soude à 40 % à reflux pendant 4 heures. Les traces possibles de benzonitrile sont ainsi successivement transformés en amide puis en benzoate de sodium et ammoniac qui sont éliminés dans la phase aqueuse. La phase organique est ensuite traitée par une solution d'acide chlorhydrique 6 N pour éliminer toutes traces de soude, puis lavée et séchée sur chlorure de calcium avant d'être distillée. L'indane préparé de cette manière sera dans la suite de notre travail appelé "indane B " .

II-7- Catalyseurs

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs, l'une à partir de kieselguhr imprégné par différents métaux et l'autre à base de γ -alumine déposé sur différents supports.

Nomenclature

Afin de décrire au maximum les caractéristiques de catalyseurs par leur nomenclature, nous indiquerons pour chacun :

- la nature du métal imprégné (Ni : nickel , Co : cobalt, Cu : cuivre).

- la nature du support (K : kieselguhr, Al_p : alumine Péchiney , Al_m : alumine Merck , Si-Al : silice-alumine).

- le pourcentage en poids du métal sur ce support : il est déterminé pour le fer, cobalt, cuivre et nickel par spectrométrie de flamme. Pour les catalyseurs au platine et palladium, la méthode d'imprégnation utilisée nous permet de supposer que tout le métal est déposé sur le support.

1ère série

Ni K II. C'est le catalyseur standard qui nous a servi dans la plus grande partie de notre étude. Il est préparé selon ADKINS (18).

Support : le Kieselguhr est un produit naturel qui nous a été fourni par la Société des Silices et Fossiles de France. Il est traité par l'acide nitrique concentré et chaud afin d'éliminer les éléments étrangers (Fe, Al, Ca, Ti, S...) , puis lavé jusqu'à Ph neutre , filtré, séché à l'étuve pendant une nuit et finalement calciné à 650°C pendant 3 heures.

Après ce traitement, le kieselguhr obtenu est une poudre blanche, dont les caractéristiques correspondent à celles de la littérature (19).

Volume de pores : $0,670 \text{ cm}^3/\text{g}$

Surface spécifique : $33 \text{ m}^2/\text{g}$

Rayons X : raies caractéristiques du quartz

Microscopie électronique : le support est formé de diatomées dont le diamètre moyen est de l'ordre d'une dizaine de microns ; la plupart fragmentés.

Co K 12. La méthode de préparation est identique à celle de nickel-kieselguhr ; le support est imprégné par une solution aqueuse à 100 g/l de cobalt, sous forme de nitrate de cobalt, puis traité par une solution aqueuse à 170g/l de carbonate d'ammonium.

Cu K 12. et Fe K 18. Préparation identique à Co K 12.

Pt K 0, 4. Préparé par imprégnation du support (préalablement dégazé) à 450°C sous vide primaire pendant 4 heures) par un volume connu de solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 4g/l de platine (voir appareillage : schéma 2).
Le mélange obtenu est ensuite séché dans un évaporateur rotatif sous vide de 15 mm de Hg à 90°C.

Pd K 0, 5. Le mode de préparation est identique à celui utilisé pour le Pt K 0, 4 , la solution imprégnante étant cette fois-ci une solution d'acides H_2PdCl_6 - H_2PdCl_4 obtenue en dissolvant du chlorure de palladium $PdCl_2$ dans une quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique concentré et en diluant cette solution à la concentration désirée. (5g de palladium métallique par litre).

2ème série

Ni K II. Le mode de préparation a déjà été décrit.

NiAl_p12. Le mode d'imprégnation du support est identique à celui utilisé pour le catalyseur Pt K 0, 4. La solution imprégnante est une solution aqueuse de nitrate de nickel à 100 g/l de nickel. Le mélange obtenu est ensuite filtré puis séché à l'étude à 130°C pendant une nuit.

Support : c'est une alumine Péchiney de type GDS 300 de surface spécifique 300 m²/g.

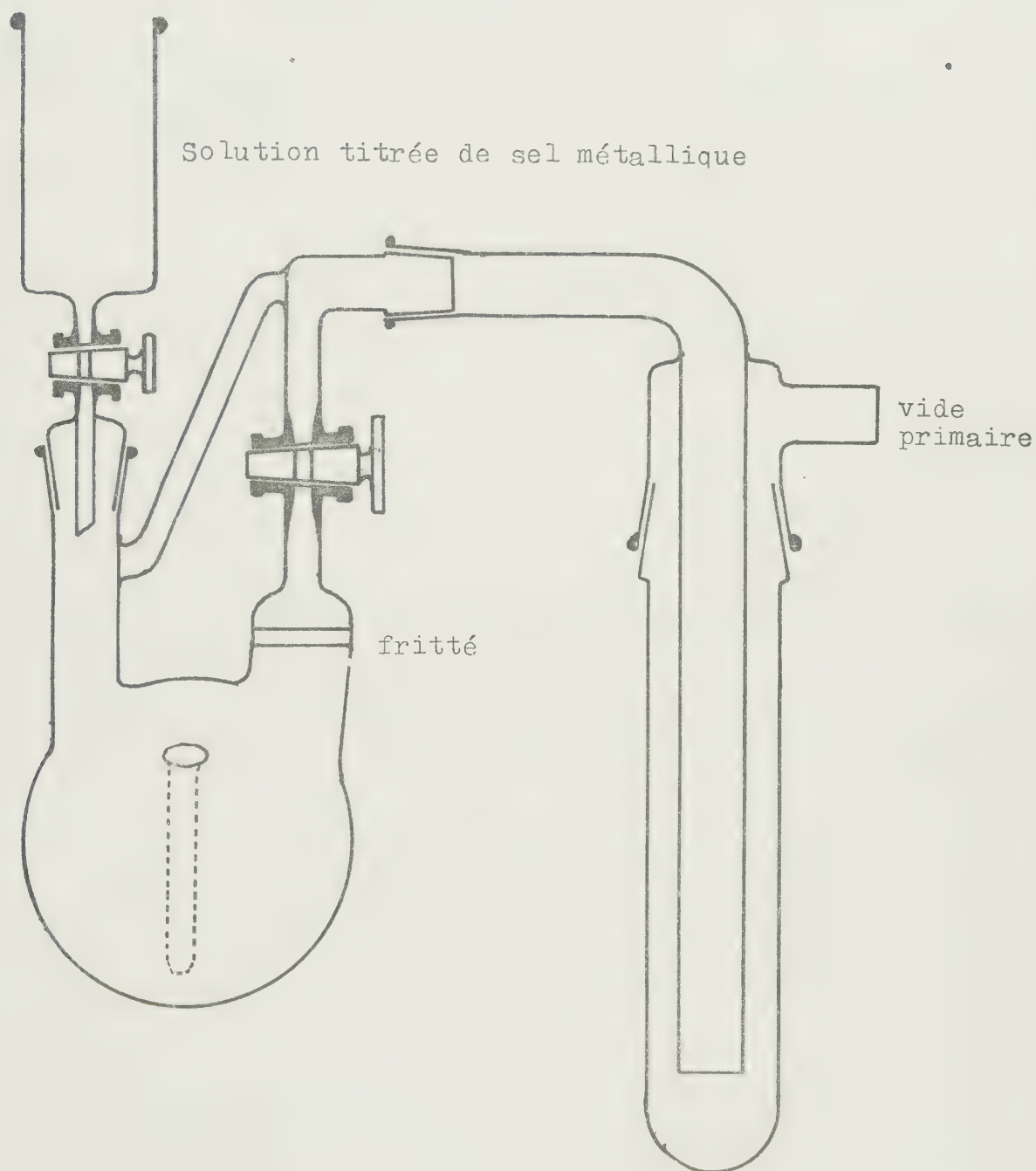


Schéma 2

Appareillage pour l'imprégnation des catalyseurs sous vide.

Ni Al_m 10. La méthode de préparation est identique à celle utilisée pour
Ni Al_p 12. (Alumine acide activée , Réf. 1078).

Ni K 44. C'est un catalyseur industriel fourni par la Société Harshaw
Chemie (référence : 0 101 T à 44 % de nickel sous forme
d'hydrate NiO, NH₂O).

II-8- Réduction des catalyseurs

Elle est effectuée juste avant emploi dans un réacteur en
pyrex sous courant d'hydrogène.

Débit d'hydrogène : 200 cm³/minute.

La température de réduction des différents oxydes a été déterminée préa-
lablement par analyse thermogravimétrique (20) sur balance Uguine Eyraud.
On a noté la température pour laquelle la vitesse de réduction est maximum
en montée linéaire de température de 2°C par mn .

Oxyde de nickel	450°C
Oxyde de cobalt	450°C (réduction très lente)
Oxyde de cuivre	240°C
Oxyde de fer	500°C

Les catalyseurs à base de platine et de palladium sont réduits à 450°C.
Cette température est maintenue constante pendant une heure. Le système
est ensuite refroidi progressivement jusqu'à température ambiante. Le
réacteur est alors purgé à l'azote (qualité U de l'Air Liquide) juste avant
de transvaser le catalyseur dans l'indane.

Certains catalyseurs au nickel ($\text{NiAl}_p 12$ et $\text{NiAl}_m 10$) dont le métal est imprégné sous forme de nitrate, sont d'abord calcinés sous air à 350°C jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses puis réduits. Pour tous les autres la montée en température se fait directement sous hydrogène à raison de 3 à $4^\circ\text{C}/\text{minute}$.

II-9- Expression des résultats

Le taux de transformation TT de l'hydrocarbure A en un produit de coupure B est défini comme le nombre de moles de B obtenu pour 100 moles de A dans le mélange. Dans notre cas, comme une molécule de A donne une seule molécule de B, on a :

$$\sum TT = TTG \leq 100 \%$$

Le rendement R_t en produit B est le rapport exprimé en pourcentage du nombre de molécules de B formé par molécule de A disparue.

$$R_t = \frac{TT}{TTG} \quad \text{et} \quad \sum R_t = 100 \%$$

Sélectivités initiales : Elles sont obtenues par extrapolation à conversion nulle ($TTG \longrightarrow 0$) des rendements.

L'activité spécifique d'un catalyseur A_s est définie par le nombre de moles de A converties par heure et gramme de catalyseur.

II-10- Etudes préliminaires

- Réactions non catalysées

Des essais en autoclave rotatif de type Ipatieff, nous ont permis, en opérant sans catalyseur, de déterminer la température à partir de laquelle commençaient les réactions de craquage. Elle se situe dans notre domaine de pression vers 500°C , les produits principaux étant par ordre d'importance le toluène, le n-propyl-benzène, le benzène et l'éthyl-benzène.

L'ortho-éthyl-toluène et l'ortho-xylène ne sont présents qu'à l'état de traces. Ce type de réaction se caractérise par une coupure préférentielle de la liaison juxtanucléaire suivie de dégradation avec enlèvement d'un groupement éthyle pour former le toluène.

Nous avons pu vérifier d'autre part, que dans ce domaine de température (500°C), la nature des parois du réacteur avait une grande influence sur la distribution des produits de réaction. Pour cela, nous avons placé successivement dans l'autoclave une jaquette en cuivre et une autre en verre. Le tableau I résume les résultats de ces opérations après 4 heures de réaction à 520°C sous 220 atm. Nous indiquerons la perte de masse $\Delta M/M$ résultant de la dégradation en produits gazeux, le taux de conversion % de l'indane en produit de coupure, et leur composition en pourcentage molaire dans la phase liquide.

Tableau I

Influence de la nature des parois du réacteur sur la distribution des produits.

Opération	$\Delta M/M$	%						
Réacteur inox nu	12%	68%	17,5	5,5	54	15	5	2
Jaquette Cu	12,5	59	22,5	4,5	55,5	13,6	2,2	1,8
Jaquette verre	6,3	18	45	1,5	45	5	2,5	1

L'étude de ce tableau impose plusieurs remarques :

- Si l'on admet que l'éthyl-benzène, le toluène et le benzène sont des produits de dégradation du n-propyl-benzène, on constate qu'à l'inverse de la réaction catalytique, la coupure radicalaire se produit sélectivement sur la liaison juxtanucléaire (96%).

- Dans le cas d'un réacteur nu avec inox de qualité 18-8 contenant : 0,8 % de carbone, 2 % de manganèse, 18 % de chrome et 8 % de nickel, le nickel catalyse dans une certaine mesure la réaction (21).

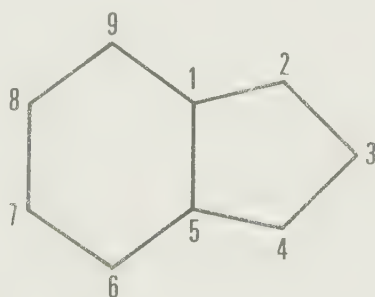
- En opérant dans les mêmes conditions, mais à plus basse température (400°C), nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de produits de coupure. Le même résultat a été obtenu en recommençant l'opération en présence de kieselguhr.

En conclusion de cette étude nous pouvons affirmer que l'indane est un composé stable jusqu'à 450°C en présence des parois du réacteur, ou du support du catalyseur.

II - 11- Résultats des réactions d'hydrogénation destructive de l'indane.

II-11-1- Résultats qualitatifs

Sous pression d'hydrogène, à 350°C, la molécule d'indane ou sa forme hydrogénée, l'hexahydroindane, est coupée sélectivement sur le cycle en C₅ et préférentiellement au niveau des liaisons 3-2 et 3-4 ,



en α -méthyl-éthyl-cyclohexane et ortho-éthyl-toluène. La concentration en produits de coupures primaires passe par un maximum pour un certain taux de transformation global, puis décroît à la suite d'hydrogénolyses successives en produits secondaires (O-xylène et α -diméthyl-cyclohexane, éthyl-benzène et éthyl-cyclohexane, toluène et méthyl-cyclohexane, benzène et cyclohexane).

II-11-2- Résultats quantitatifs

A partir des données thermodynamiques trouvées dans la littérature (28), un calcul très approximatif permet de déterminer le rapport entre les fractions molaires d'une espèce hydrogénée et de l'aromatique correspondant. Pour cela, il nous faut faire plusieurs hypothèses simplificatrices :

- supposer que dans nos conditions d'expérience (350°C, 100 atm.) les composés se trouvant dans la phase gazeuse sont "parfaits".

- que les ΔH°_T et ΔS°_T ne varient pas avec la température.

- que les ΔG°_T relatifs à ces différents équilibres sont identiques.

a) Détermination de la pression partielle d'hydrogène p_{H_2}

$$p_{H_2} = P \cdot x_{H_2}$$

P : représente la pression dans le réacteur à température ambiante, en isolant ce dernier de la réserve 4 (schéma 1) dès la fin de la réaction $P \neq 40$ atm.

x_{H_2} : représente la fraction molaire en hydrogène dans la phase gaz à température ambiante. Suivant le taux d'avancement de la réaction ,

$$0,2 \ll x_{H_2} \ll 1$$

En effet, bien que la pression dans le réacteur soit maintenue constante, les réactions de déméthylation se font sans variation de pression, avec consommation d'hydrogène.

b) Détermination des constantes thermodynamiques de cet équilibre.

En tenant compte des hypothèses précédentes, on peut proposer pour valeurs du ΔH°_T et ΔS°_T de la réaction



$$\Delta H^\circ_T = - 47 \text{ Kcal/mole et } \Delta S^\circ_T = - 88 \text{ Kcal/mole } K^\circ$$

En prenant comme pression partielle en hydrogène à 623°K, 17 atm. ($x_{H_2} = 0,2$ - opération 6) , on trouve que dans ces conditions le rapport molaire aromatique / hydroaromatique est de l'ordre de 10/100.

Expérimentalement, nous avons pu remarquer que ce rapport était à peu près le même pour chaque composé et était compris entre 5 % et 10 %. Nous pouvons conclure de ce calcul, que la composition du mélange est voisine de l'équilibre.

Nous exprimerons les résultats les plus significatifs de notre étude :

a) sous forme de courbes donnant pour chaque opération l'évolution de la composition du mélange réactionnel en pourcentage molaire

- en fonction du temps $TT = f(t)$
- en fonction du taux de transformation global $TT = f(TTG)$

b) sous forme de tableau dans lequel nous indiquerons pour chaque opération :

- la nature du réactif
- la pression de travail P
- la température T_f
- la température d'hydrogénation du noyau aromatique T_d
- la vitesse initiale de réaction V_i en moles par heure et gramme de catalyseur
- le temps t en heures nécessaires pour obtenir une transformation complète de l'indane.
- le taux de transformation maximum M, le rendement correspondant à ce maximum R_m et la sélectivité initiale S_i en produit de coupure, en regroupant sous une même mesure l'espèce aromatique et l'hydroaromatique correspondant.

Tableau 2

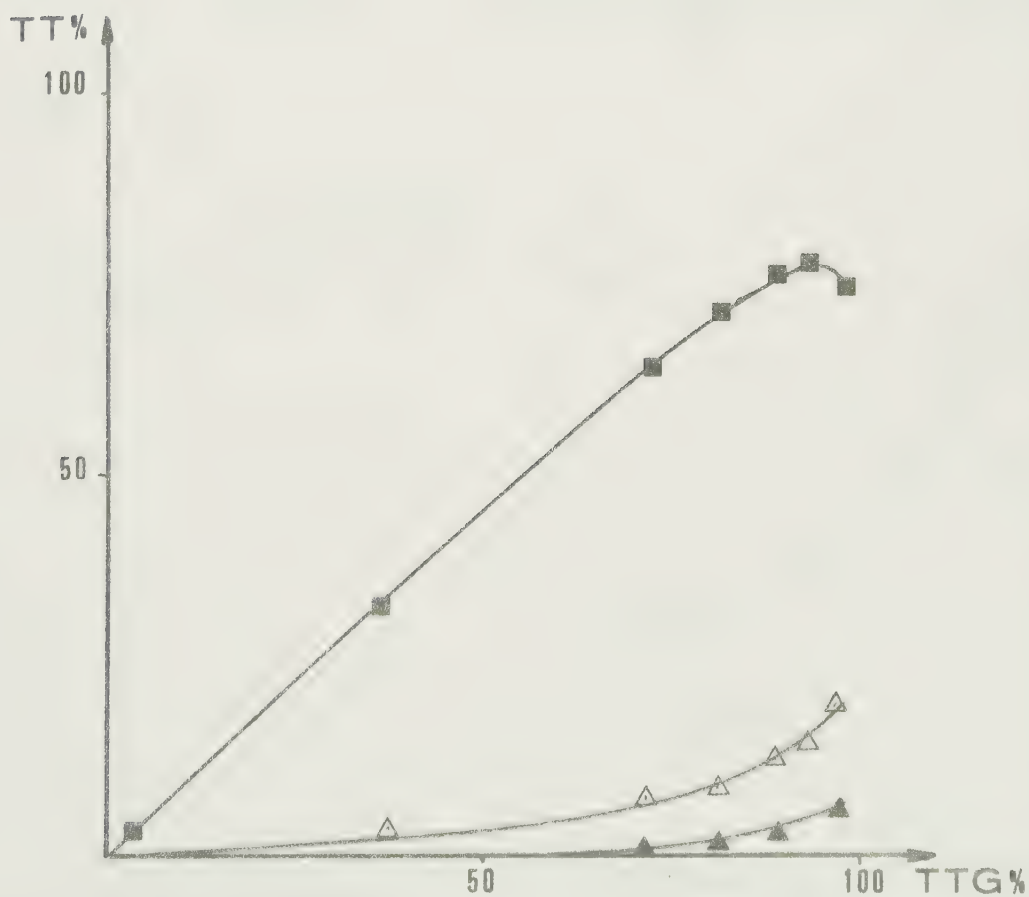
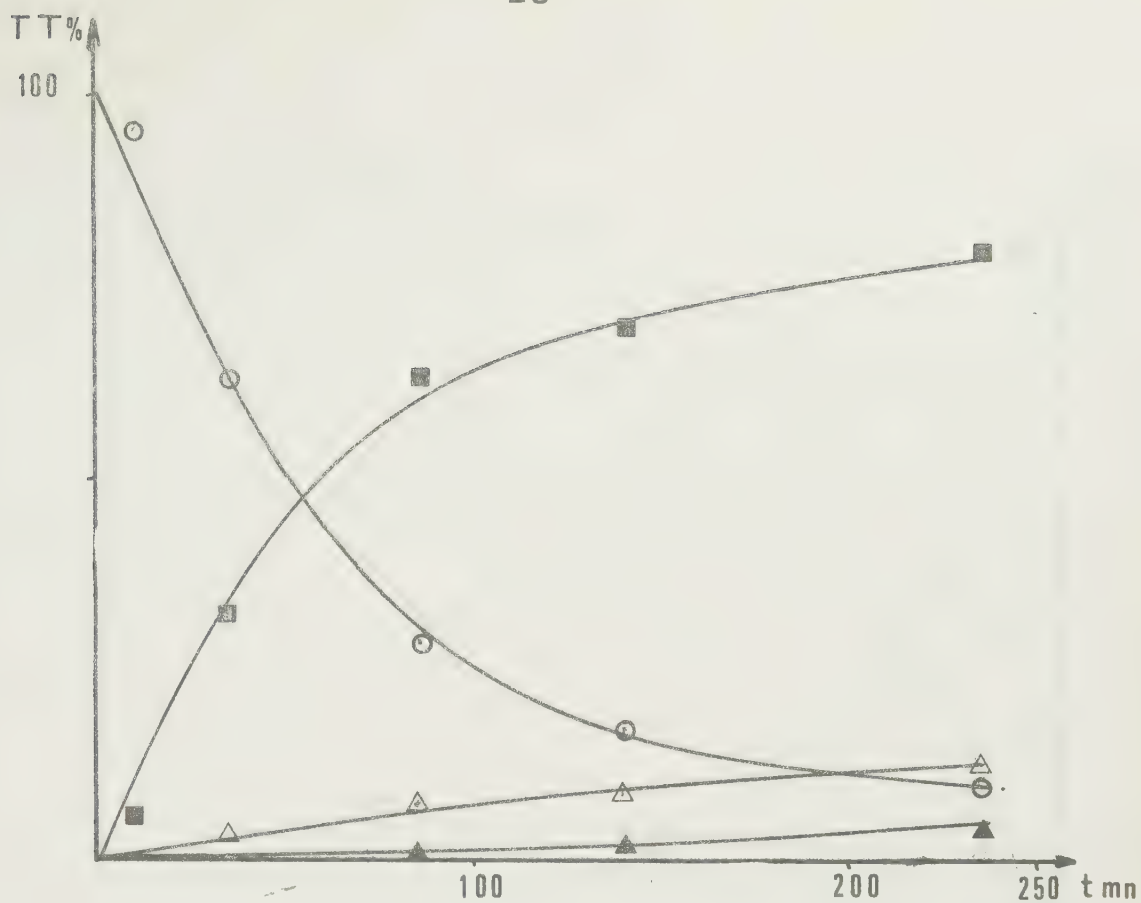
opération	Réactifs	P Atm .	T _f °C	T _d °C	V _i M/h g.	t heures									
							M	R _m	S _i	M	R _m	S _i	S _i	S _i	
1	Indane A	100	380	230	0,095	12	75	83	90	-	-	-	8	2	
2	sur Ni K 11	120	400	230	0,05		-	-	80				20	-	
3	Indane B sur cata.op.1	90	360	250	0,025		-	-	86	-	-	5	9	-	
4	Indane B sur Ni K 11	80	300	160	0,025	7 - 8	78	-	90	3	-	4	6	0	
6		90	340	160	0,166	1h.40	75	83	83	5	5,5	9	9	0	
7		195	340	155	0,175	1h.20	75	80	86	5	5,3	9	5	0	
8	Indane B + 0,5% -C N	80	360	200	0,16	1h.50	77	83	85	5	5,4	5	8	2	
9	Indane B + 3% -C N	80	360	230	0,115	5	74	80	80	5	5,3	6	10	4	
10	Indane B sur cata.op.2	100	360	240	0,06		-	-	84	-	-	-	-	-	

11	Hexahydroindane sur Ni K 11	100	340	-	0,166	1h. 15	74	76	90	5	5,3	6	4	-
12	Indane A Ni K 44	100	380	230	0,05	11	67	75	85	-	-	-	15	-
13	Indane B Ni Al ₁₀ m	90	340	220	0,022	7-8 h.	-	-	88	-	-	6	6	
14	Indane B Co K 11	100	340	230	0,105	2h. 45	55	58	60	2,5	2,7	3	28	9

Résultats de l'hydrogénolyse de l'indane sur catalyseurs métalliques.

LEGENDES DES GRAPHES

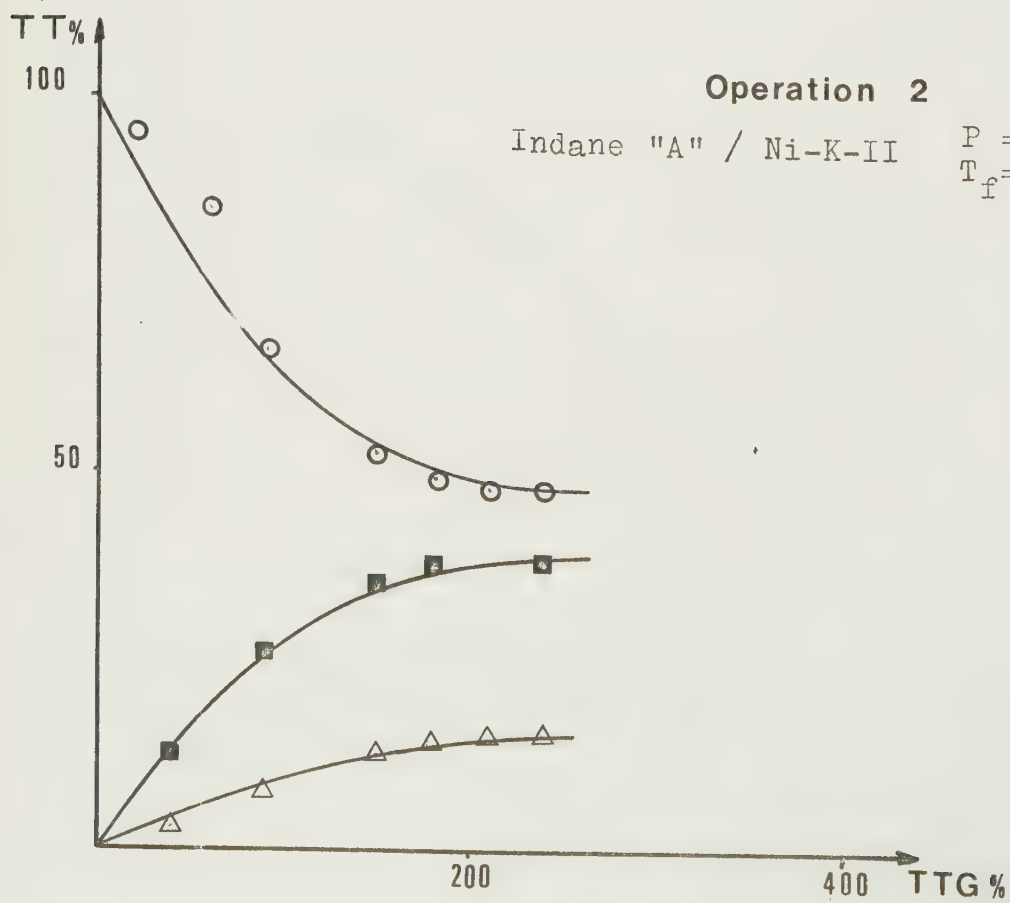
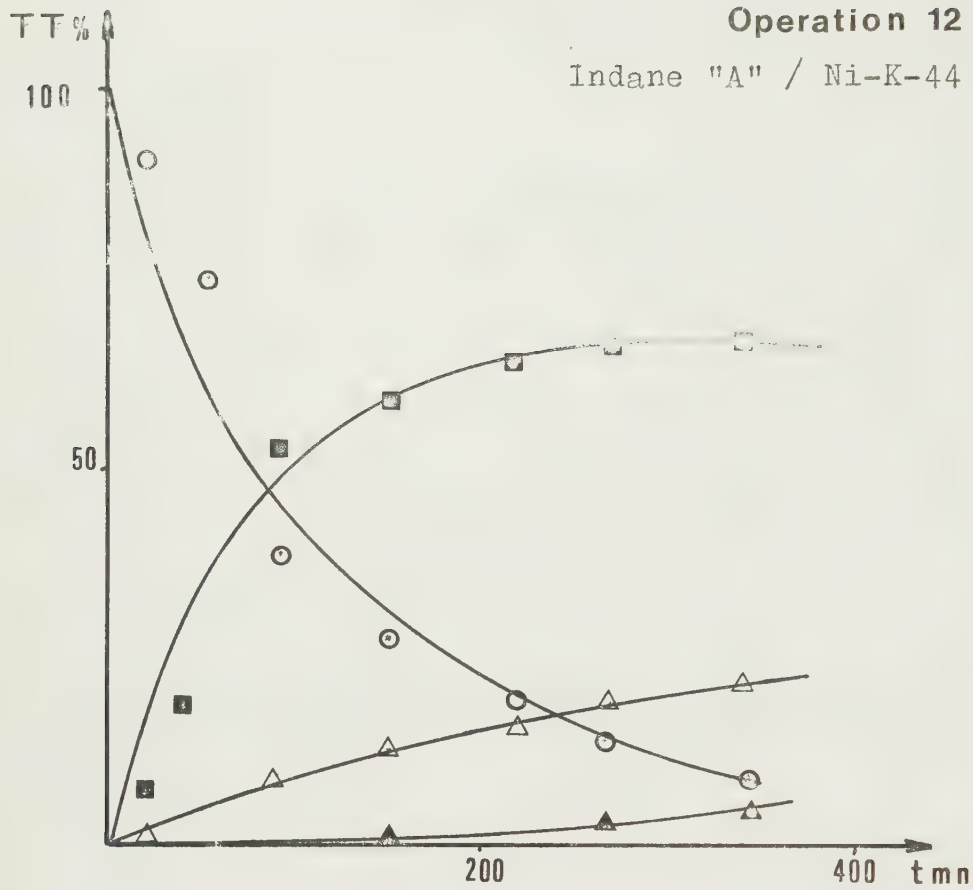
- | | | |
|---|---|----|
| ○ | Indane et hydroaromatique correspondant | |
| ◉ | n-propyl-benzène | // |
| ■ | ortho-éthyl-toluène | // |
| △ | ortho-xylène | // |
| ▲ | toluène | // |

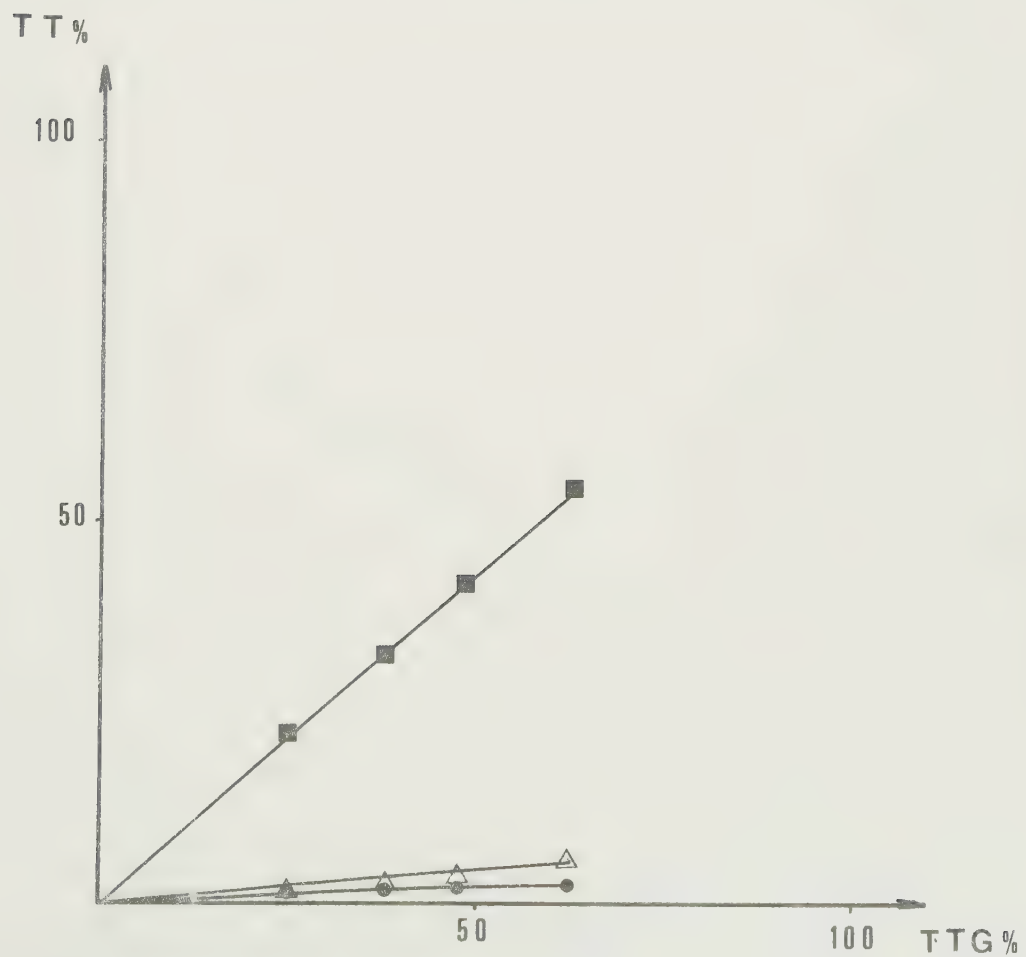
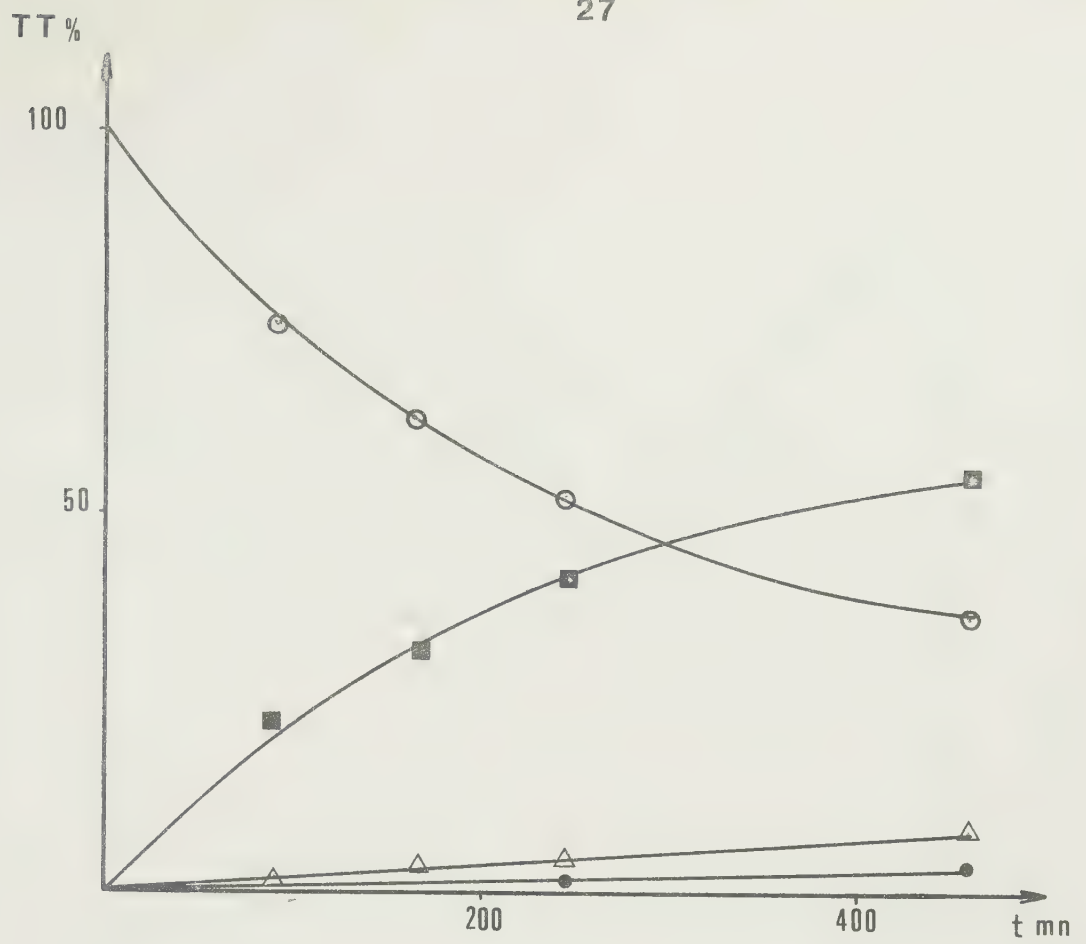


Opération 1

Indane "A" / Ni-K-II

$P = 100 \text{ atm.}$
 $T_f = 380^\circ\text{C}$

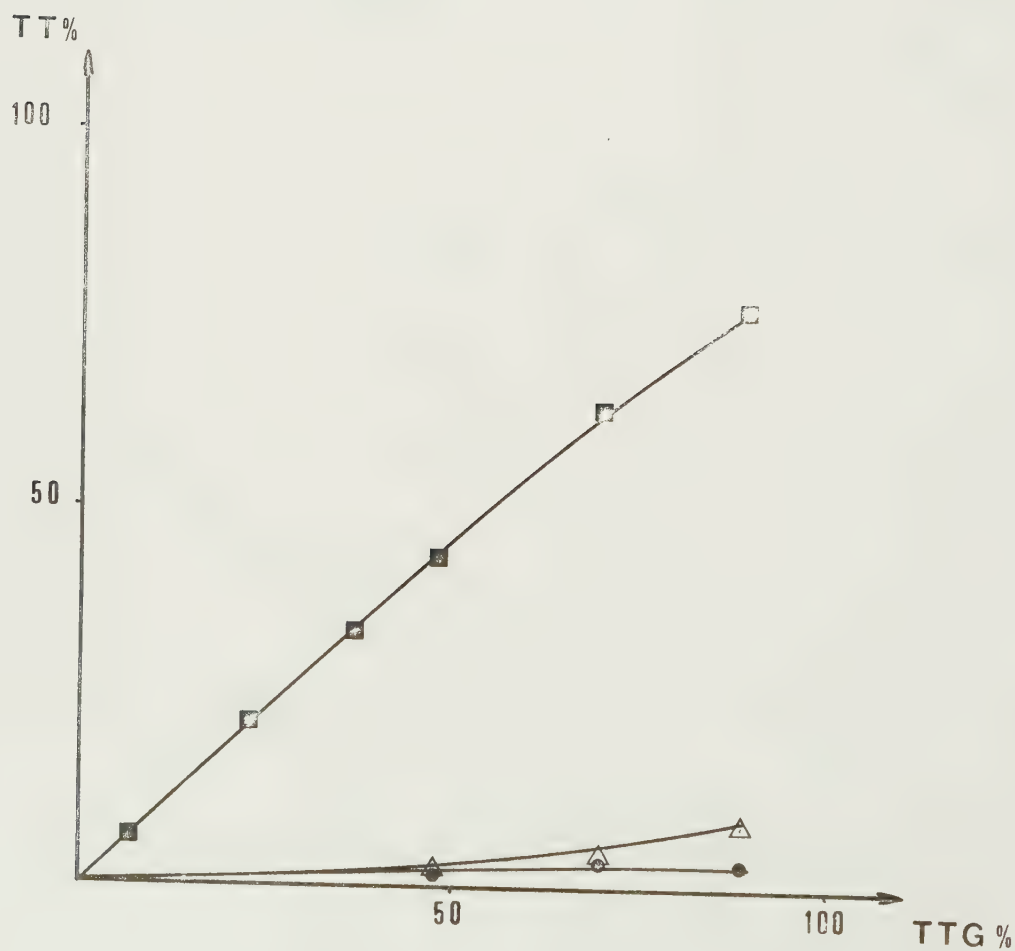
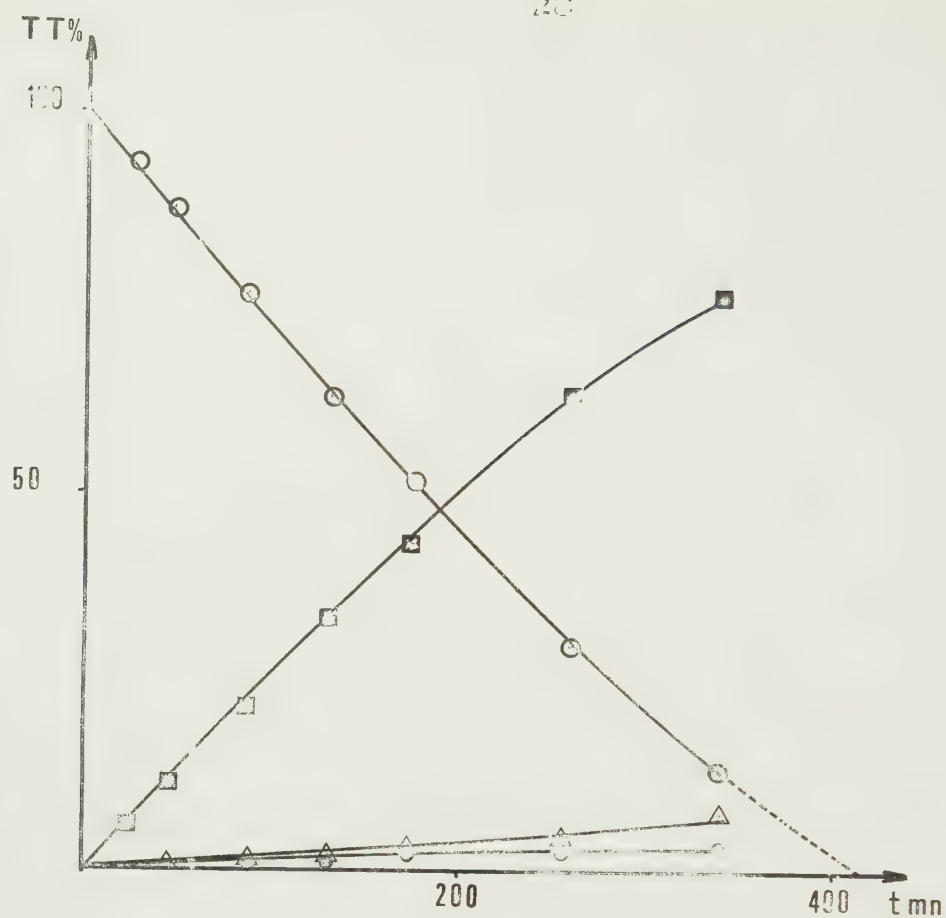




Operation 3

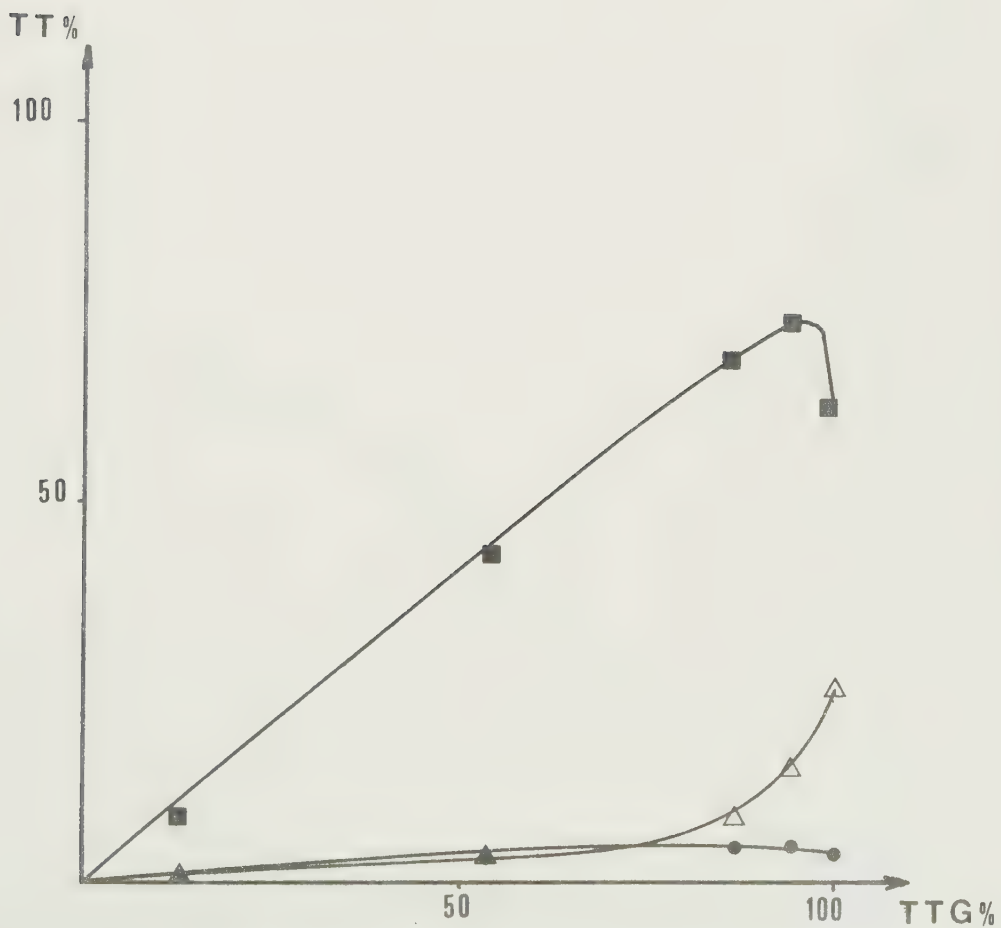
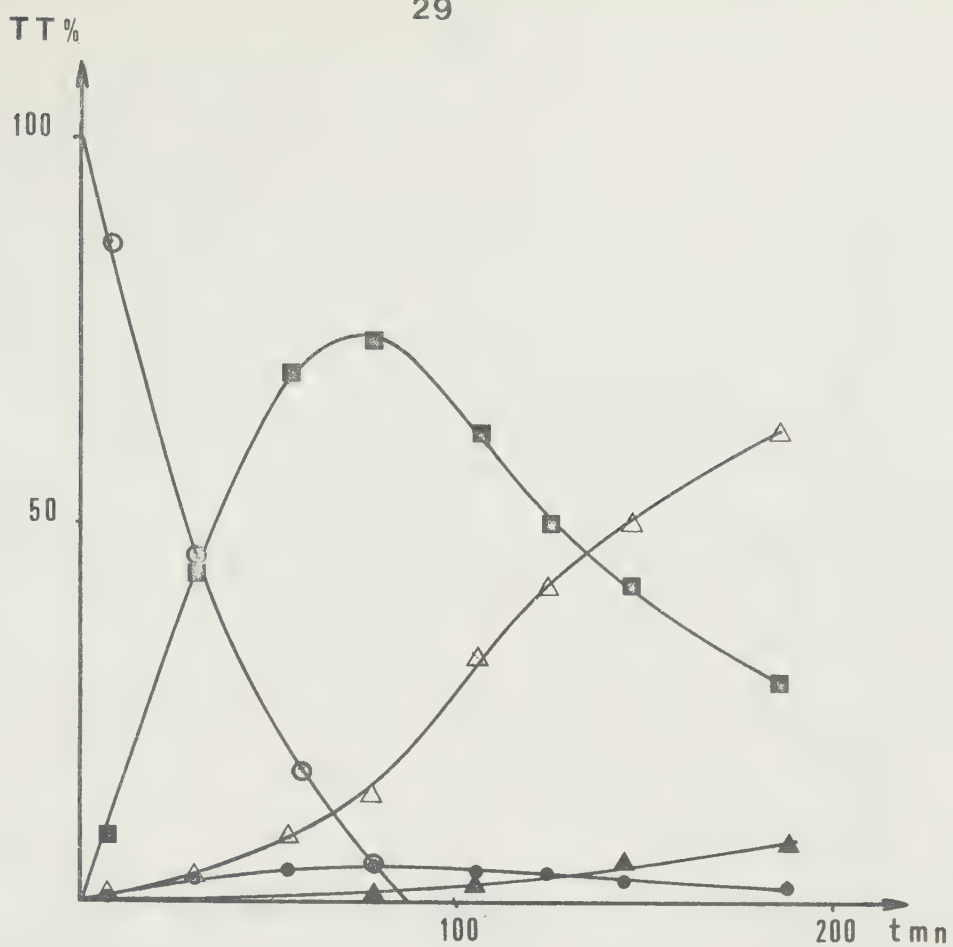
Indane "B" / cata. opération 1

P = 90 atm. $T_r = 360^\circ\text{C}$



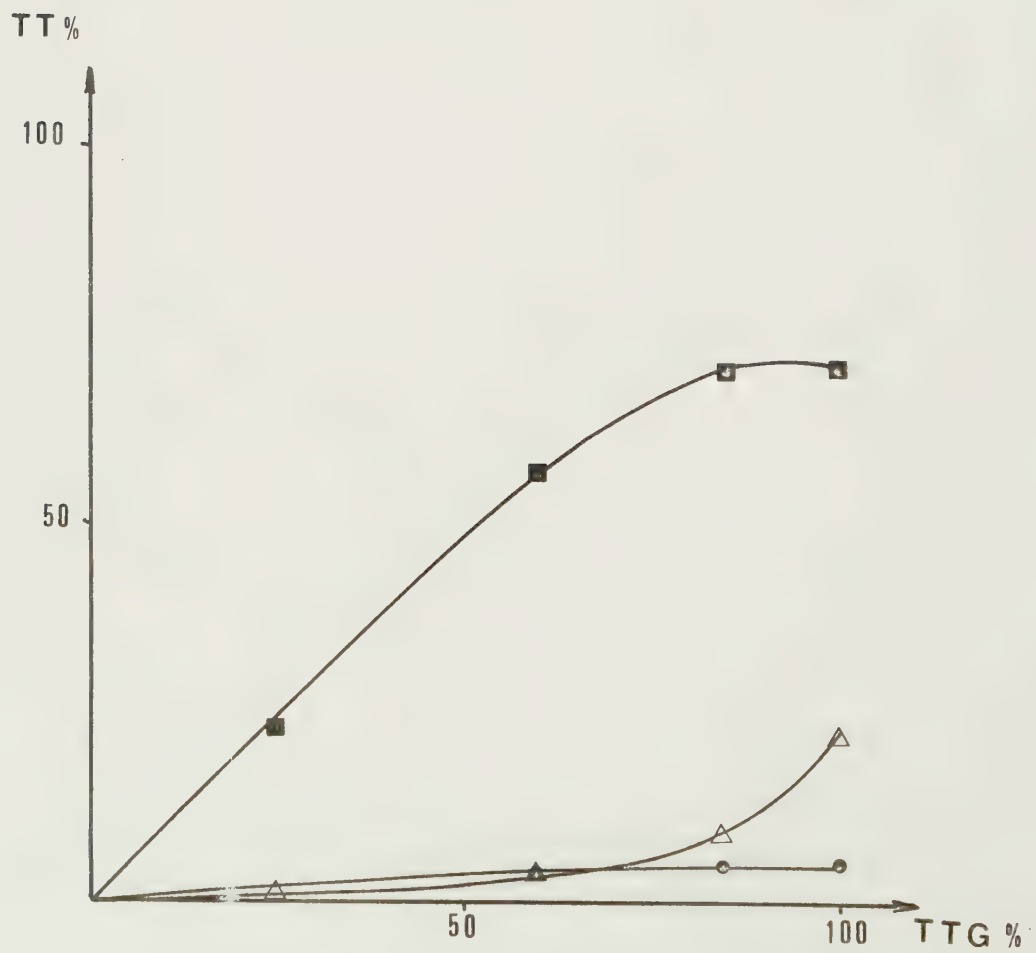
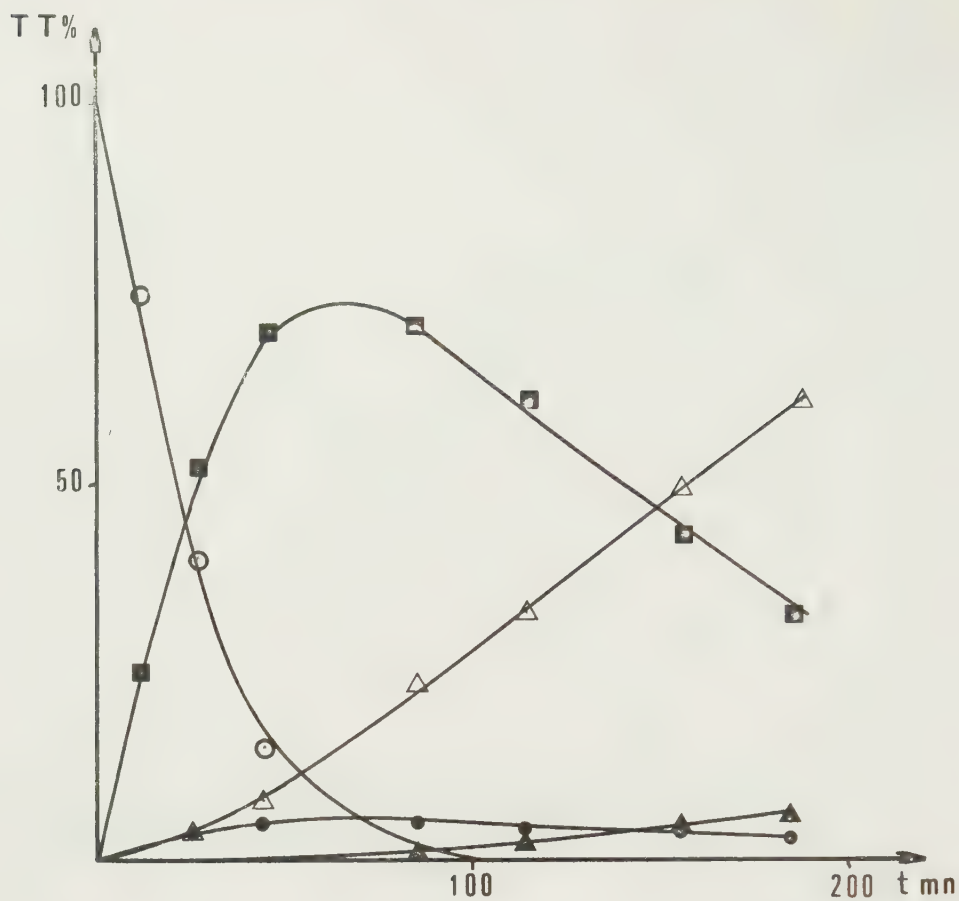
Operation 4

Indane "B" / Ni-K-II $P = 100 \text{ atm.}$
 $T_c = 300^\circ\text{C}$



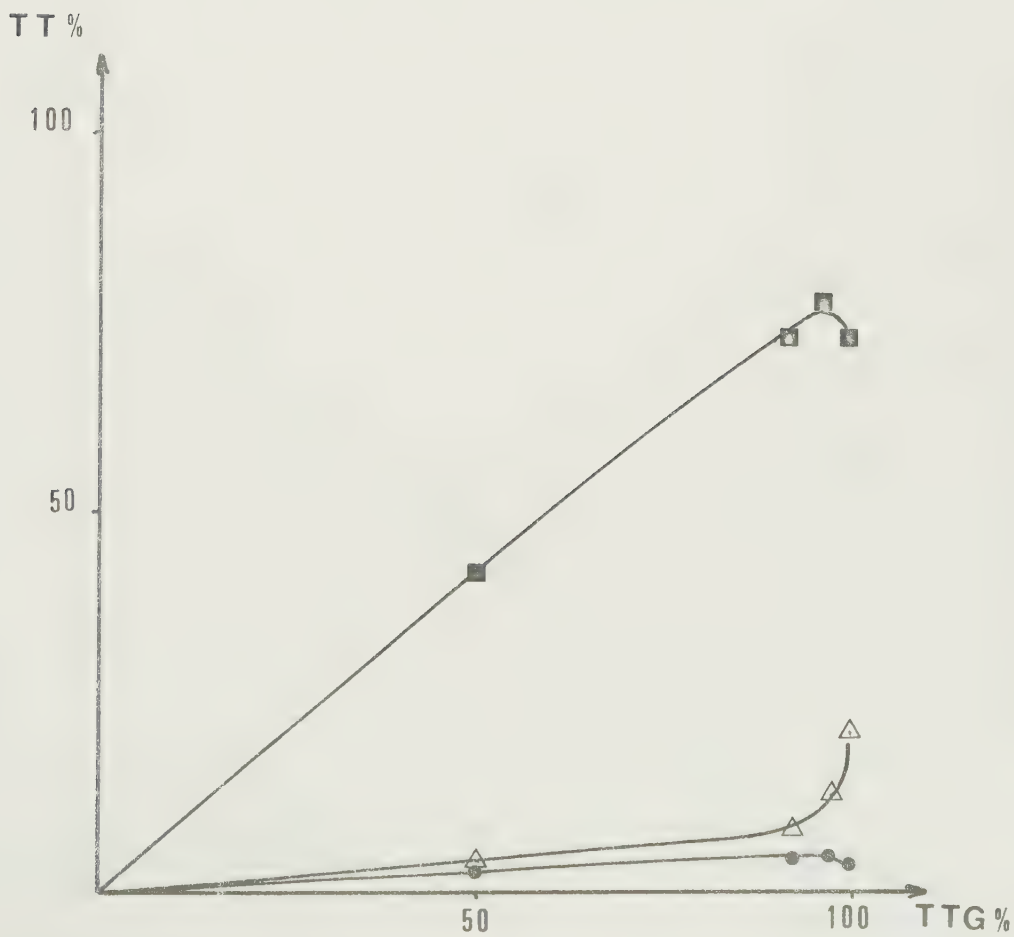
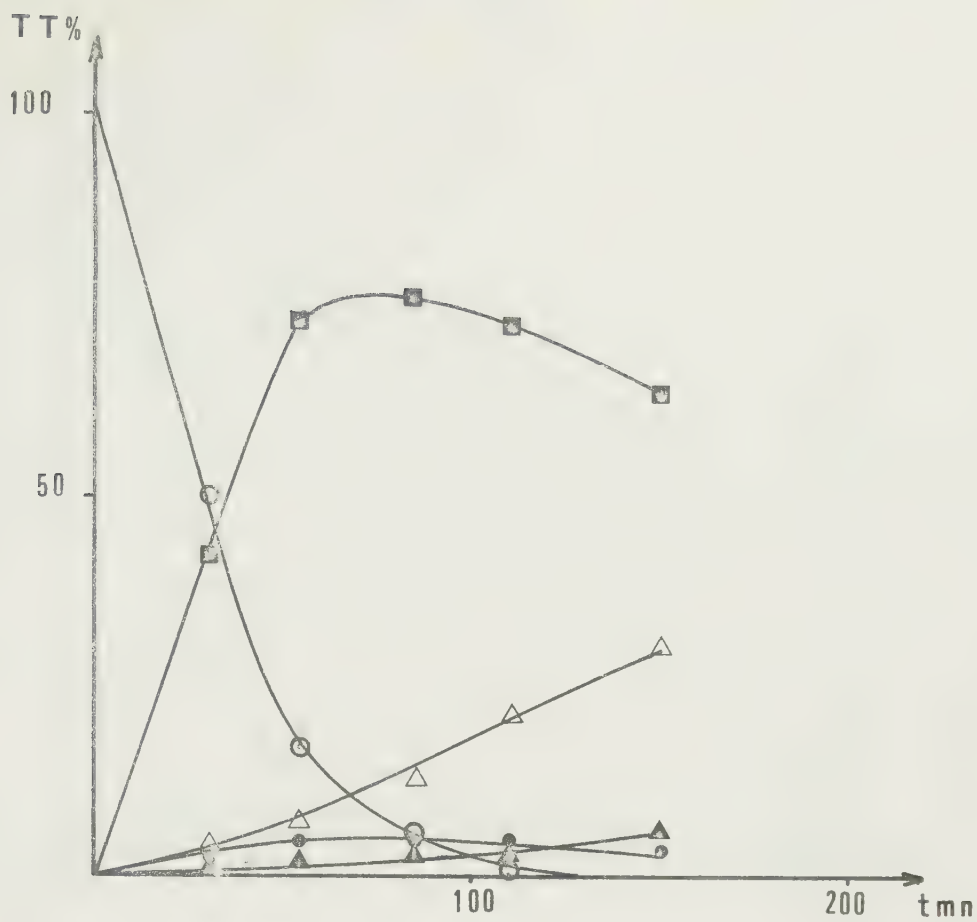
Operation 6

Indane "B" / Ni-K-II $P = 90 \text{ atm.}$
 $T_f = 340^\circ\text{C}$



Operation 7

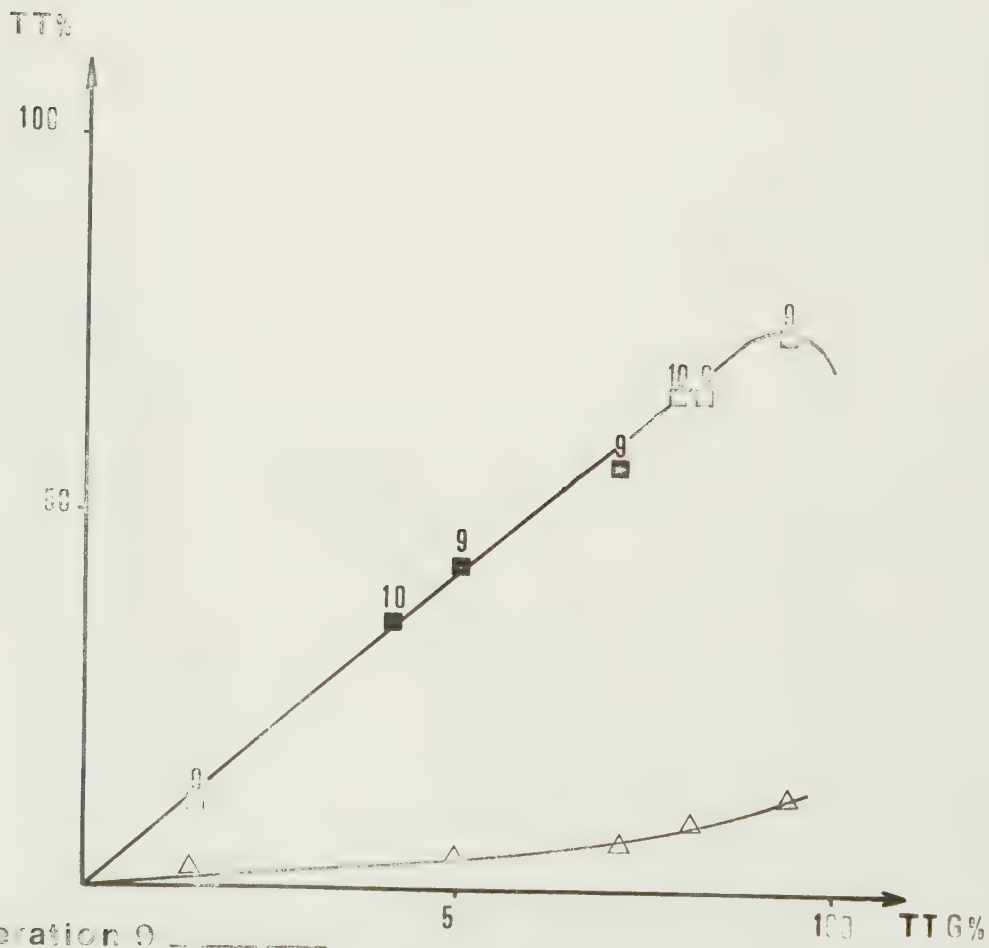
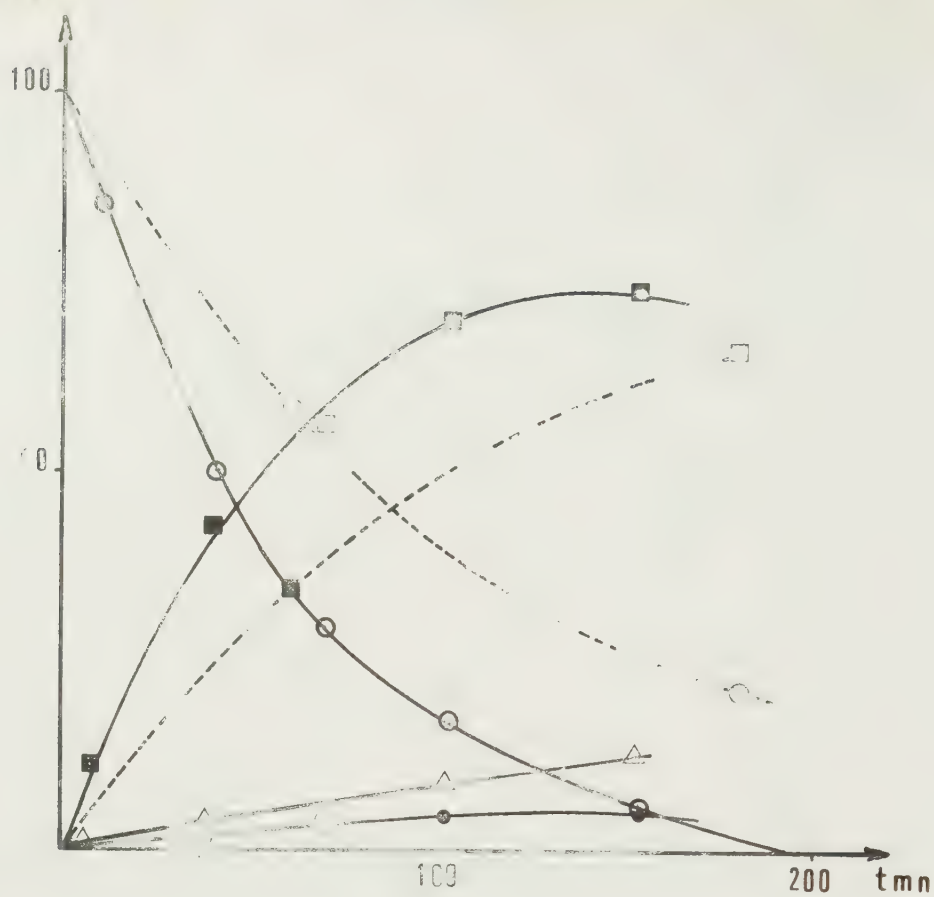
Indane "B" / Ni-K-II $P = 195 \text{ atm.}$
 $T_f = 340^\circ\text{C}$



Operation 8

Indane "B" + 0,5% φ -C $\equiv$ N / Ni-K-II

P = 80 atm. $T_f = 360^\circ\text{C}$

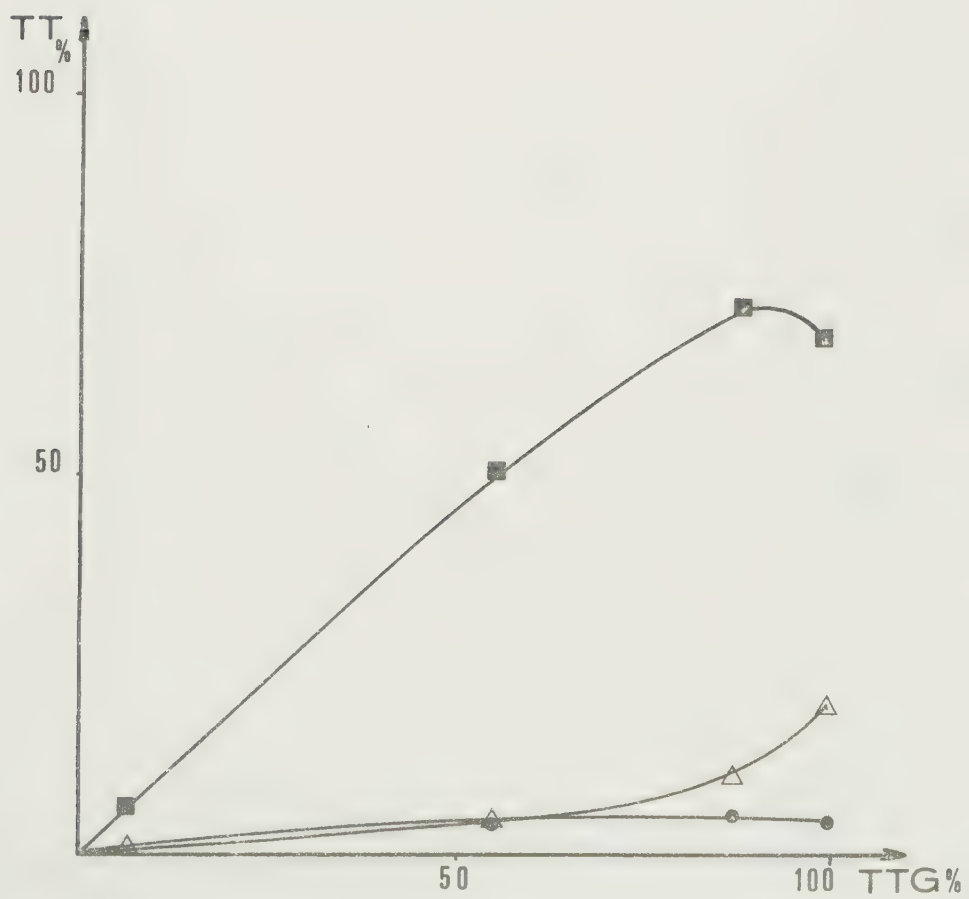
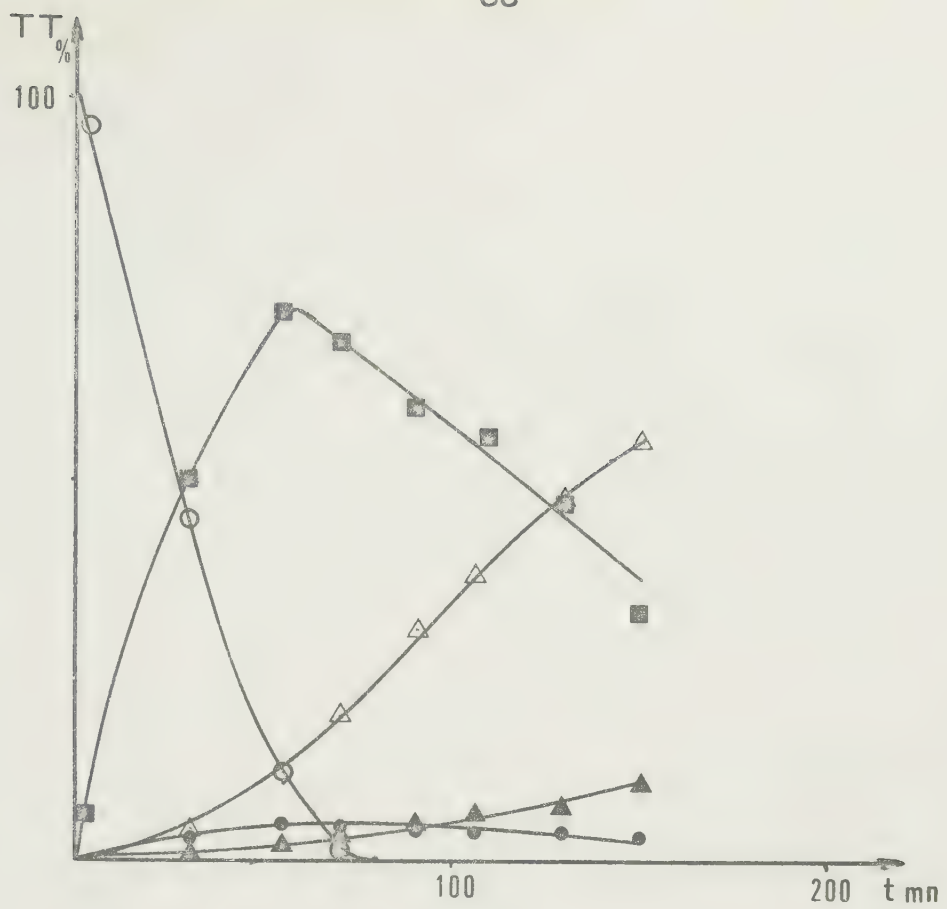


Operation 9 -----

Operation 10 -----

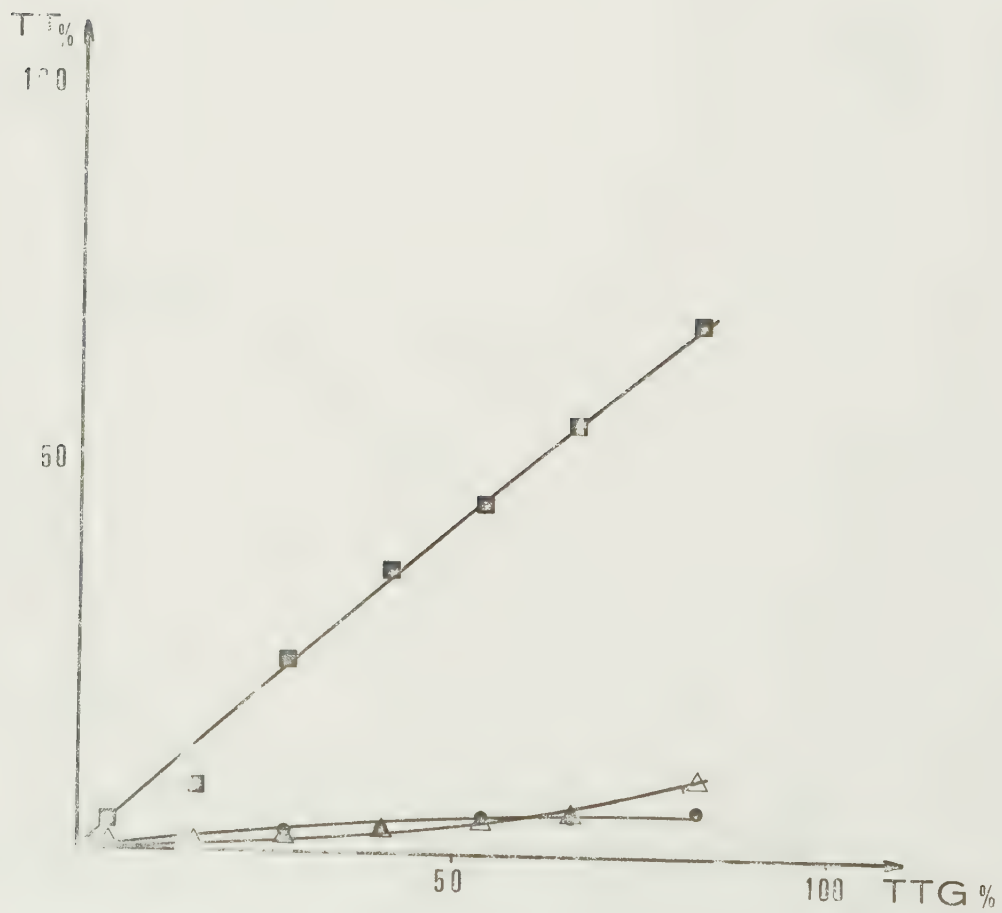
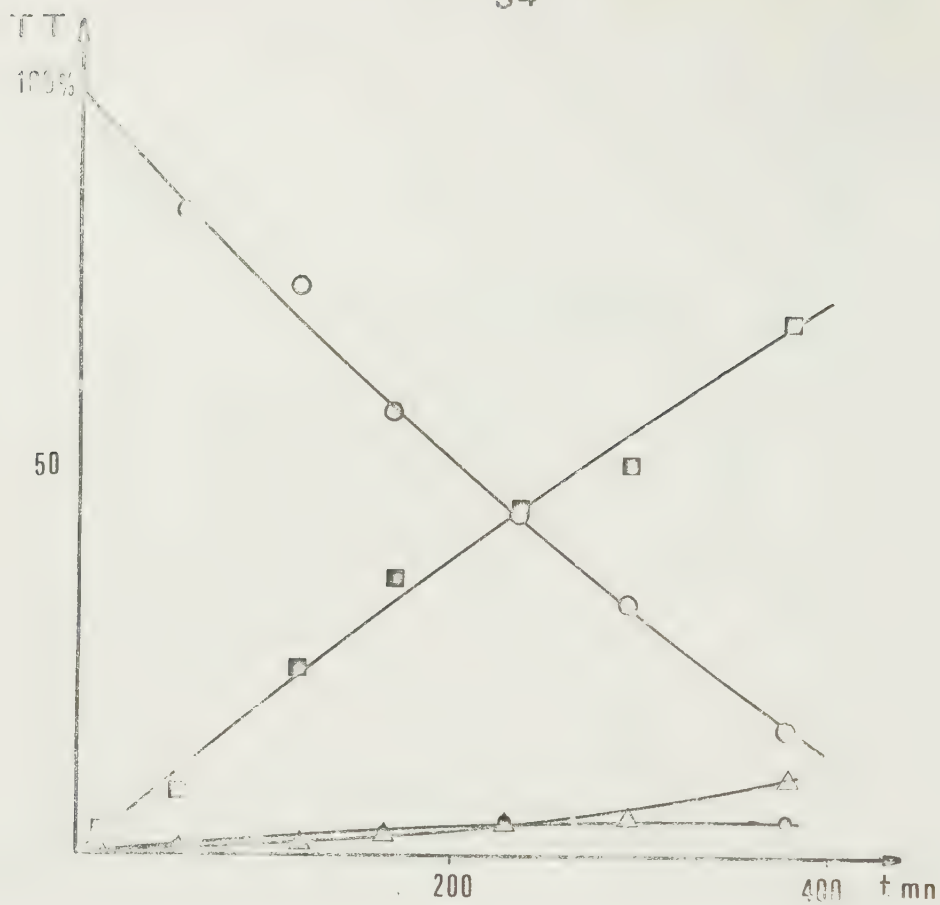
Incane "B" / cata. de 'opération 9

$P = 80 \text{ atm.}$ $T_F = 360^\circ\text{C}$



Operation 11

Hexahydroindane / Ni-K-II
 = 100 atm. $T_f = 340^\circ\text{C}$

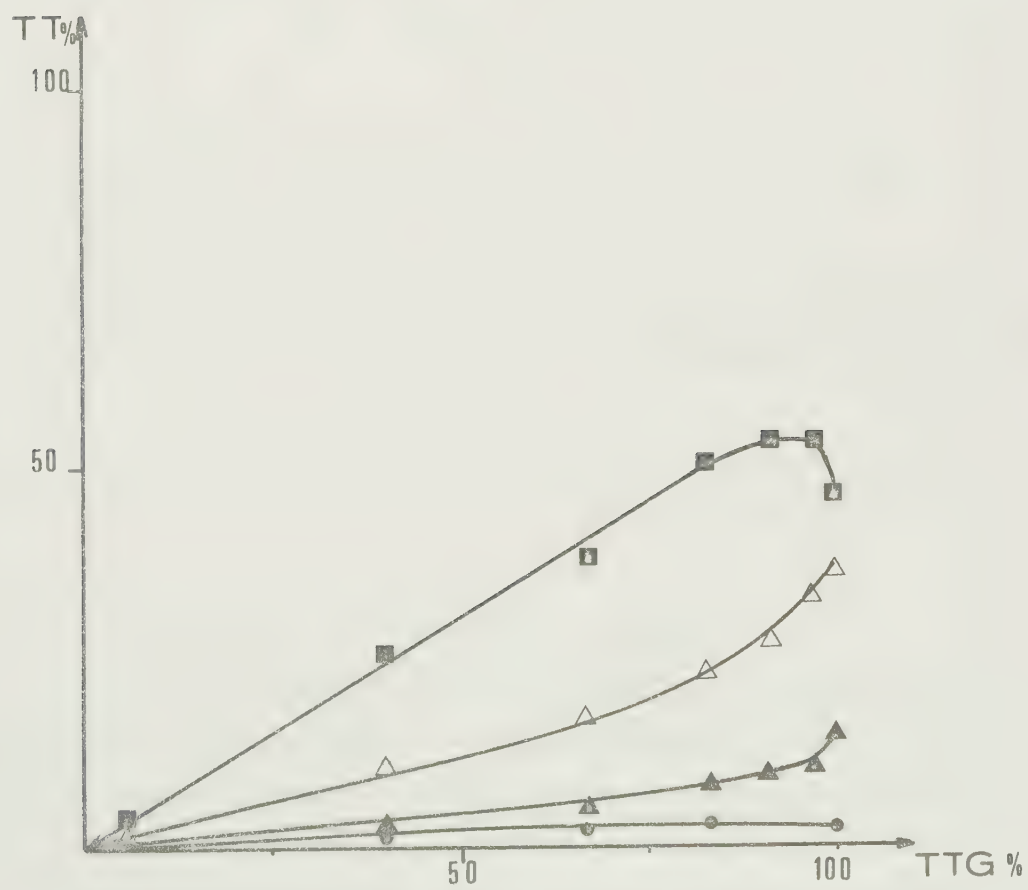
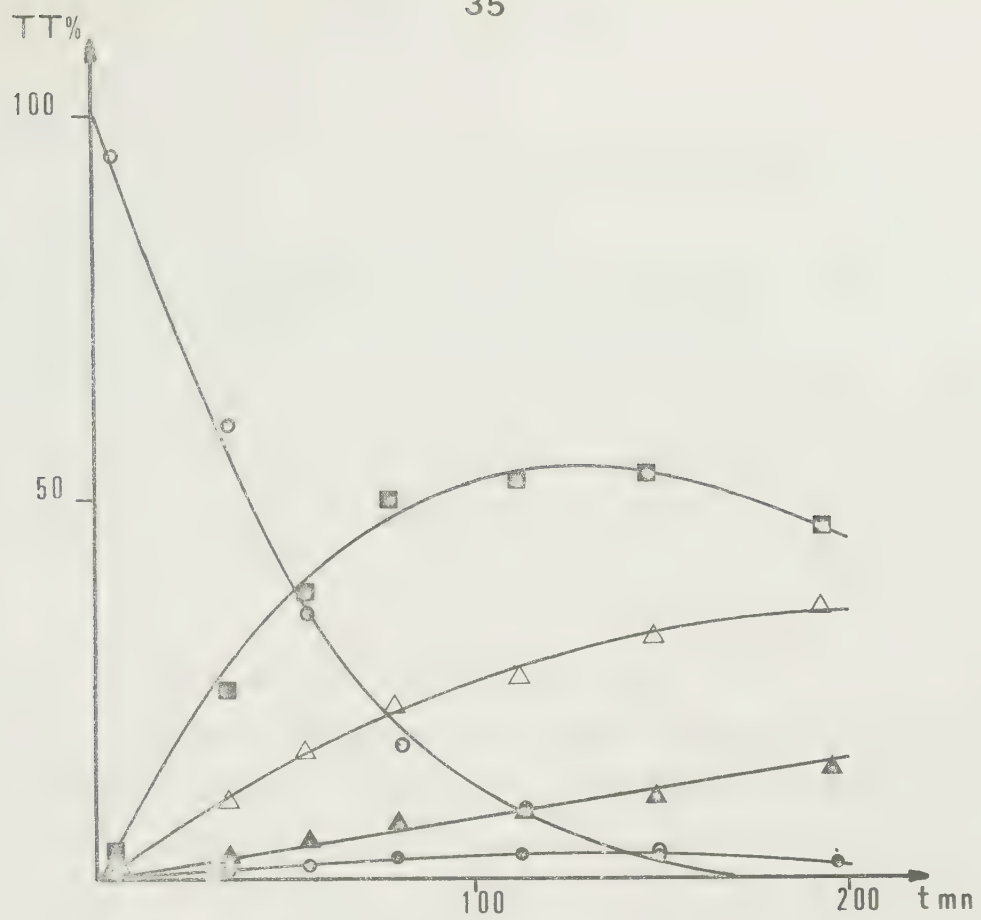


Operation 13

Indane "B" / Ni-Al_m-IO

$P = 90$ atm.

$T_f = 340^\circ\text{C}$



Operation 14

Indane "B" / Co-K-II $P = 100 \text{ atm.}$
 $T_f = 340^\circ \text{C}$

II-12- Discussion des résultats

II-12-1- Mise en évidence de l'empoisonnement des catalyseurs au cours de la réaction d'hydrogénolyse de l'indane A.

En nous plaçant dans les conditions opératoires définies par IPATIEFF (11) (pression : 100 atm ; température : 250°C , sur nickel-kieselguhr), il ne nous a jamais été possible de dépasser le stade de l'hexahydroindane.

La coupure ne se produit que vers 350°C ; cependant, même à température plus élevée, l'hydrogénolyse reste une réaction très lente et surtout incomplète. Les opérations 1 et 2 sont représentatives de ce type de réactions, le TTG maximal variant entre 50 et 96 %. L'allure des courbes $TT = f(t)$, en particulier pour l'opération 2 , faite avec la même charge de catalyseur, ne peut s'expliquer que par un empoisonnement du catalyseur, qui cependant garde toujours la même activité vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation (opération 3).

II-12-2- Etude des causes probables de cet empoisonnement .

GAULT (16) suppose que ces causes sont multiples :

- la présence de traces d'oxygène dans l'hydrogène suffirait, en formant de l'eau, à empoisonner le catalyseur.

- on peut penser aussi à un encrassement ou à une inhibition par les produits de la réaction.

Cependant, dans notre cas, la non-reproductibilité des résultats ne nous permet pas d'attribuer cet empoisonnement aux causes permanentes citées précédemment. L'origine de cette désactivation ne peut s'expliquer que par la présence dans le réactif de départ d'un poison en quantité variable. L'amélioration considérable de la vitesse d'hydrogénolyse observée dans certains cas en opérant à partir d'hexahydroindane (opération 11) confirme cette hypothèse.

Cette méthode de purification par hydrogénation sur nickel de Raney n'a pu être retenue à cause de sa non-reproductibilité. Son efficacité dépendait de la qualité de l'indène de départ. En effet, ce poison n'étant pas spécifique de l'hydrogénation, il n'est que partiellement fixé sur le nickel.

A la suite des études de E.S. NAIDUS et coll. (22), la mise en évidence de traces de benzonitrile dans l'indane (0,1 à 1 %) qui avaient jusqu'alors échappé à l'analyse, indique la nature probable du poison.

Ainsi, ce résultat permettrait d'expliquer l'odeur d'ammoniac observée après certaines opérations, en particulier à haute température (450°C) en autoclave rotatif.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe (II-6-), l'élimination par voie chimique de ce composé nous conduit à l'indane B. La comparaison des résultats obtenus sur indane A dans le cas le plus favorable et sur indane B (opérations 1 et 6), semble confirmer notre hypothèse. Si l'hydrogénation est peu affectée par ce traitement, les conditions d'hydrogénolyse sont par contre considérablement améliorées. Le temps nécessaire pour avoir une conversion totale passe de 12 heures à 1 heure 40 minutes. D'autre part, le catalyseur ne montre plus aucun signe de désactivation. Ceci nous permet de poursuivre la réaction bien au-delà de la disparition de l'indane et d'étudier ainsi la dégradation en produits de coupure, ce qui nous donne des renseignements précieux sur le mécanisme.

Cependant, à titre de vérification, en opérant sur des charges d'indane B contenant des quantités de benzonitrile égales ou même supérieures à celles couramment observées dans l'indane A (opérations 8 et 9), nous n'avons pas retrouvé les conditions d'hydrogénolyse de l'opération 1.

Même avec 3 % de benzonitrile, le temps nécessaire pour avoir un TTG de 100 % est encore inférieur à celui observé sur l'indane A.

Bien que ces réactions se produisent à des vitesses différentes (opérations 1 et 9), nous devons remarquer certaines similitudes frappantes sur la nature de cet empoisonnement :

- il n'a aucune influence sur la sélectivité et les maximum en produits de coupures.

- à températures égales, il favorise la formation d'aromatiques aux dépens des cyclohexaniques.

- il n'a que très peu d'influence sur la vitesse d'hydrogénation comparée à celle de l'hydrogénolyse ; seule la température T_d passe de 230°C à 160°C.

Ces résultats ont pu être confirmés en reprenant sur indane B les catalyseurs des opérations 1 et 9 (opérations 3 et 10).

Ainsi, si l'on suppose que dans ces deux réactions, l'empoisonnement des catalyseurs est de même nature, il faut admettre la présence dans l'indane de quantités supérieures à 3 % en dérivés azotés.

II-12-3- Influence des facteurs expérimentaux sur la distribution des produits de réaction.

a) Influence de la pression.

En opérant sur catalyseur Ni K 11, sous des pressions d'hydrogène de 90 et 195 atm., (opérations 6 et 7) nous n'avons pas remarqué la moindre variation, ni dans la vitesse d'hydrogénolyse, ni dans la sélectivité en produit de coupure.

Ces résultats sont en désaccord avec ceux de KAZANSKII (23) qui mentionne une inhibition de la réaction par l'hydrogène.

b) Influence du support.

En accord avec les résultats de J. H. SINFELT (5), nous avons pu mettre en évidence, en opérant sur catalyseurs à base de nickel déposé sur kieselguhr et alumines (opérations 6 et 13), une influence du support sur la vitesse d'hydrogénolyse.

kieselguhr > alumine

c) Influence de la concentration en nickel.

Nous avons pu vérifier, en opérant sur catalyseurs à

11 % de nickel Ni K 11

44 % de nickel Ni K 44

100 % de nickel Ni Raney

(opérations 6, 12, 15) que l'augmentation de la concentration en nickel avait pour effet d'accroître la formation de produits de dégradation. Ce phénomène très marqué sur nickel de Raney, en fait un mauvais catalyseur d'hydrogénolyse sélective (6).

d) Influence du métal.

Parmi les autres métaux utilisés : Pt, Pd, Fe, Cu et Co, seul le cobalt s'est montré actif. Les résultats obtenus sur Co K 11 (opération 14) nous montrent que ce catalyseur est moins sélectif que ceux formés à partir de nickel.

Sur palladium, fer et cuivre, déposés sur kieselguhr, alumine ou pierre ponce, les résultats ont toujours été négatifs. Après plusieurs heures de réaction à 400°C, le produit n'avait pas changé de composition. Ces résultats ne font que confirmer les résultats connus sur l'activité du palladium vis-à-vis de l'hydrogénolyse (5) , (23).

Sur catalyseurs au platine déposé sur alumine, nous n'avons jamais pu dépasser le stade de l'hydrogénation du noyau aromatique. En augmentant la température jusqu'à 400°C (limite supérieure fixée par notre appareillage) nous n'avons que déplace l'équilibre indane $\rightleftharpoons$ hexahydroindane vers la formation d'indane. Sur platine-kieselguhr, après hydrogénation de l'indane à 240°C, nous avons pu observer la formation de produits d'isomérisation (réaction que nous étudierons dans le deuxième chapitre).

Ce manque d'activité du platine pour l'hydrogénolyse peut sembler surprenant si l'on s'en réfère aux résultats obtenus par GAULT et GERMAIN (16) (6), dans l'hydrogénolyse de paraffines bicycliques sur platine-alumine dans des conditions opératoires semblables aux nôtres.

Ces résultats pourraient s'expliquer en imaginant un empoisonnement du platine par des impuretés résiduelles de l'indane (amines). En effet, nous avons pu, en opérant en phase vapeur sur $\text{Pt-Al}_p - 0,5$, déshydrogéner des quantités importantes d'hexahydroindane sans observer la moindre trace de désactivation (isomérisation paragraphe III-7-1-2).

e) Influence de la température.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la température sur la vitesse de réaction (opérations 4 et 6) en travaillant en présence de catalyseur Ni K 11 sous 80-90 atm. d'hydrogène à des températures comprises entre 300 et 340°C.

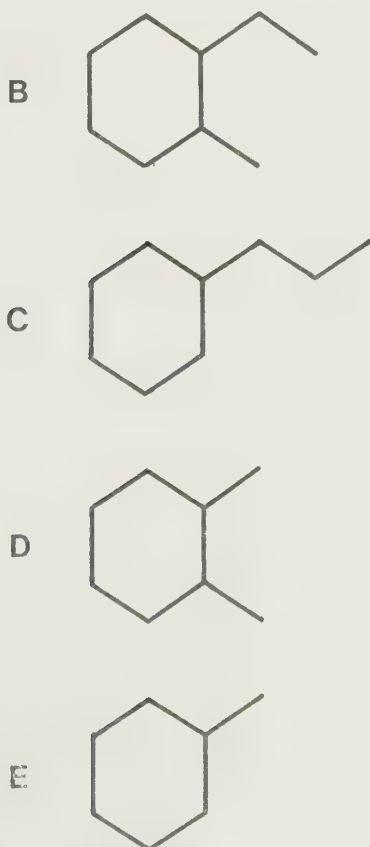
La vitesse initiale de réaction passe de 0,025 mole/heure et gramme de catalyseur pour 300°C à 0,166 pour 340°C. Ce résultat nous permet de déterminer l'énergie apparente d'activation sur catalyseur Ni K 11
 $E = 35 \text{ Kcal/mole.}$

II - 13 - Mécanismes

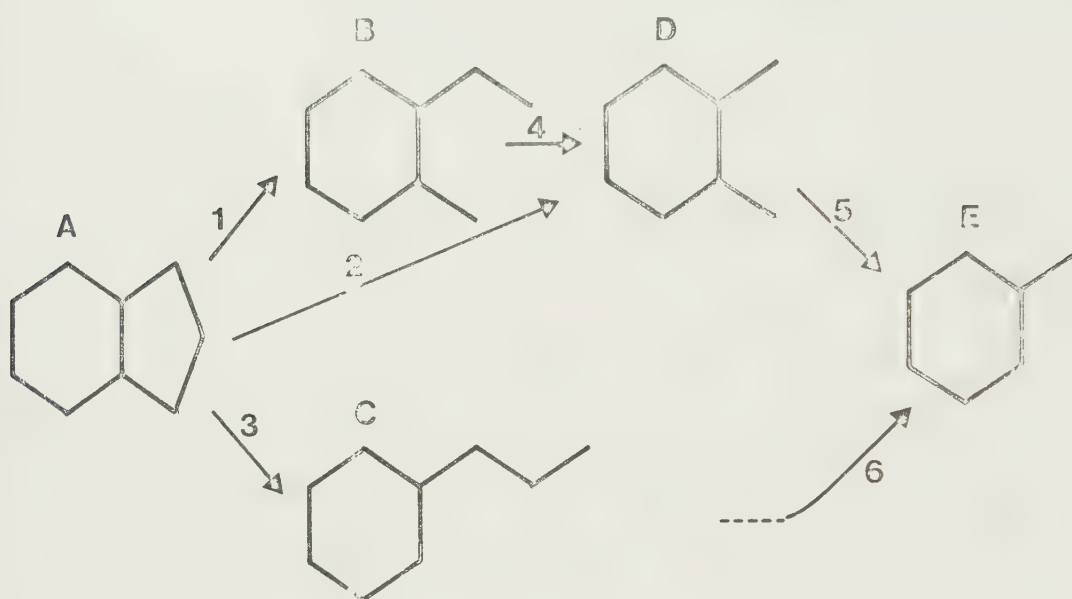
II-13-1- Mécanisme formel

a) Sur catalyseur à base de nickel.

L'étude des diagrammes $TT = f(TTG)$ des réactions faites sur l'indane avec catalyseur Ni K 11 (par exemple opération 6) montre que parmi les quatre produits principaux d'hydrogénolyse, B, C, D sont des produits initiaux. Aux fortes conversions, B et C passent par un maximum pendant que les rendements en D et E augmentent.



Après disparition de l'indane, le rendement en D décroît, alors que celui de E augmente. D'où le schéma formel :



Calcul des constantes de vitesses

Les constantes de vitesses seront calculées en traitant le système dans l'approximation du pseudo-premier ordre.

$$\begin{aligned}
 -d(A)/dt &= K(A) & K &= k_1 + k_2 + k_3 \\
 d(B)/dt &= k_1(A) - k_4(B) \\
 d(C)/dt &= k_3(A) - k_6(C) \\
 d(D)/dt &= k_2(A) + k_4(B) - k_5(D) \\
 d(E)/dt &= k_5(D) + k_6(C)
 \end{aligned}$$

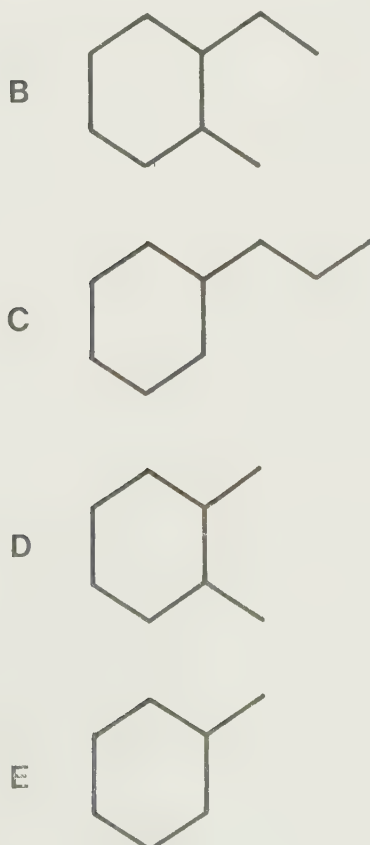
La vitesse initiale de réaction passe de 0,025 mole/heure et gramme de catalyseur pour 300°C à 0,166 pour 340°C. Ce résultat nous permet de déterminer l'énergie apparente d'activation sur catalyseur Ni K 11
 $E = 35 \text{ Kcal/mole.}$

II - 13 - Mécanismes

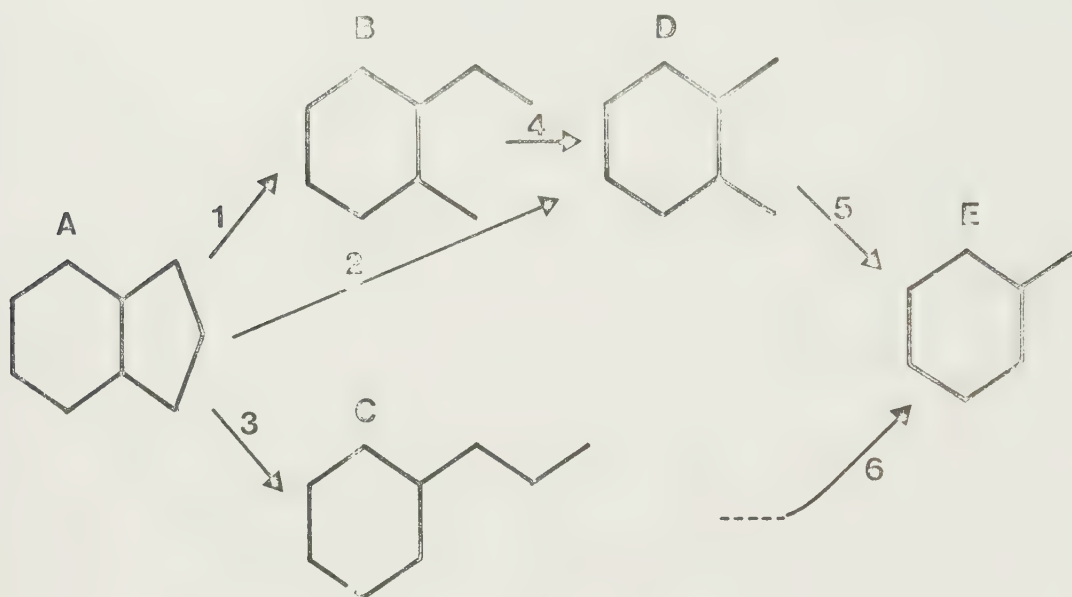
II-13-1- Mécanisme formel

a) Sur catalyseur à base de nickel.

L'étude des diagrammes $TT = f(TTG)$ des réactions faites sur l'indane avec catalyseur Ni K 11 (par exemple opération 6) montre que parmi les quatre produits principaux d'hydrogénolyse , B, C, D sont des produits initiaux. Aux fortes conversions, B et C passent par un maximum pendant que les rendements en D et E augmentent.



Après disparition de l'indane, le rendement en D décroît, alors que celui de E augmente. D'où le schéma formel :



Calcul des constantes de vitesses

Les constantes de vitesses seront calculées en traitant le système dans l'approximation du pseudo-premier ordre.

$$\begin{aligned}
 -d(A)/dt &= K(A) & K &= k_1 + k_2 + k_3 \\
 d(B)/dt &= k_1(A) - k_4(B) \\
 d(C)/dt &= k_3(A) - k_6(C) \\
 d(D)/dt &= k_2(A) + k_4(B) - k_5(D) \\
 d(E)/dt &= k_5(D) + k_6(C)
 \end{aligned}$$

Compte tenu des erreurs dues au manque de reproductibilité des résultats et à l'imprécision des mesures, nous prendrons comme valeur des sélectivités initiales en produits de coupure, la moyenne des résultats obtenus sur catalyseur Ni K 11 et indane B (opérations 6, 7, 8, 11). Nous estimerons d'autre part, que les sélectivités initiales en C et D sont égales et que celle en E est nulle.

Soit :

$$S_i B = k_1 / K = 85 \%$$

$$S_i C = k_3 / K = 7,5 \% \quad k_1 / k_2 / k_3 = 100 / 9 / 9$$

$$S_i D = k_2 / K = 7,5 \%$$

Maximum de B (opération 6)	TT = 75 %
	TTG = 70 %

permet de calculer le rapport k_1 / k_4

$$k_1 \times 30 = k_4 \times 75 \quad \text{d'ou} \quad k_1 / k_4 = 100 / 40$$

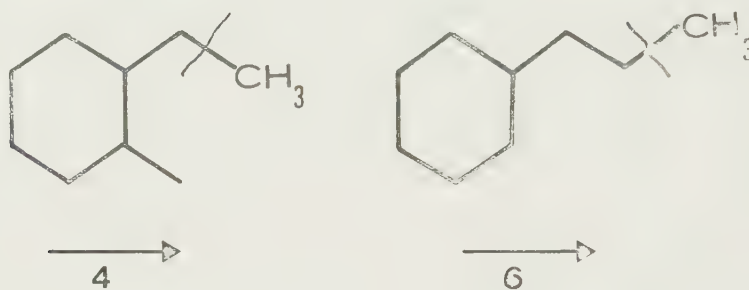
Maximum de C	TT = 5 %
	TTG = 80 %

$$k_3 \times 20 = k_6 \times 5 \quad \text{d'ou} \quad k_6 / k_3 = 100 / 25$$

Nous pouvons ainsi déterminer les valeurs relatives des constantes de vitesse :

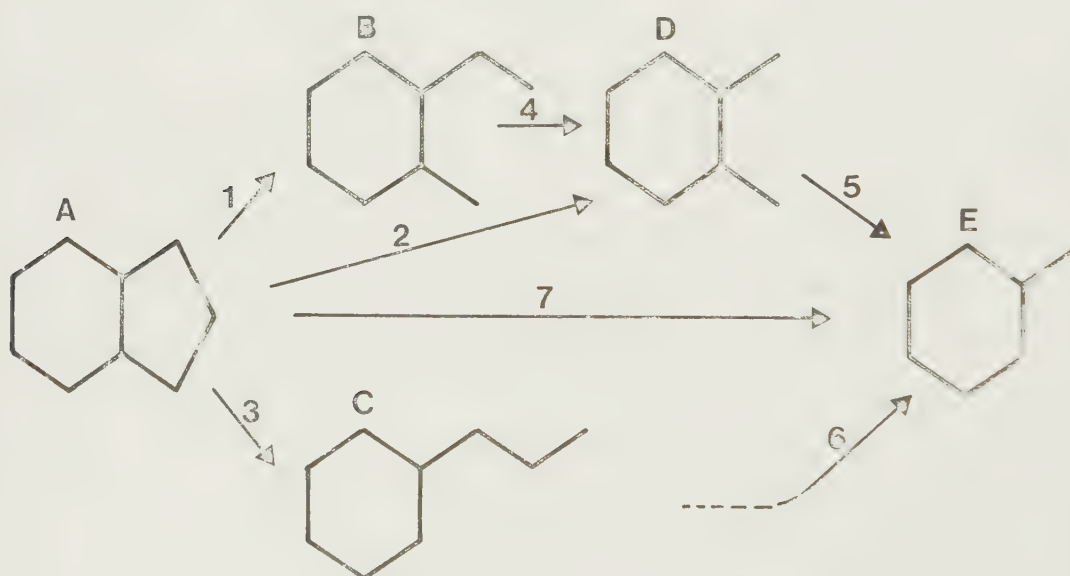
$$k_1 / k_2 / k_3 / k_4 / k_6 = 100 / 9 / 9 / 40 / 36$$

On peut remarquer que k_4 est voisin de k_6 ce qui est naturel : ces deux réactions correspondent à une déméthylation en bout de chaîne.



b) Sur catalyseur à base de cobalt.

L'étude du diagramme $TT = f(TTG)$ relatif au catalyseur Co K 11 (opération 14) nous conduit à des résultats analogues à ceux obtenus sur catalyseur Ni K 11, à l'exception de E qui se forme dès le début de la réaction. D'où le schéma formel :



$$\frac{dE}{dt} = k_5(D) + k_6(C) + k_7(A)$$

$$K = k_1 + k_2 + k_3 + k_7$$

Les sélectivités initiales et les maximum de ces différents produits nous permettent de déterminer les valeurs relatives des constantes de vitesse.

Sélectivités initiales :

$$S_i B = k_1 / K = 60$$

$$S_i C = k_3 / K = 3$$

$$S_i D = k_2 / K = 28$$

$$S_i E = k_7 / K = 9$$

$$\text{Soit : } k_1 / k_2 / k_3 / k_7 = 100 / 47 / 5 / 15$$

$$TT = 55 \%$$

Maximum de B

$$TTG = 95 \%$$

$$k_1 \times 5 = k_4 \times 55 \quad \text{d'où} \quad k_4 / k_1 = 1/10$$

$$TT = 2,5 \%$$

Maximum de C

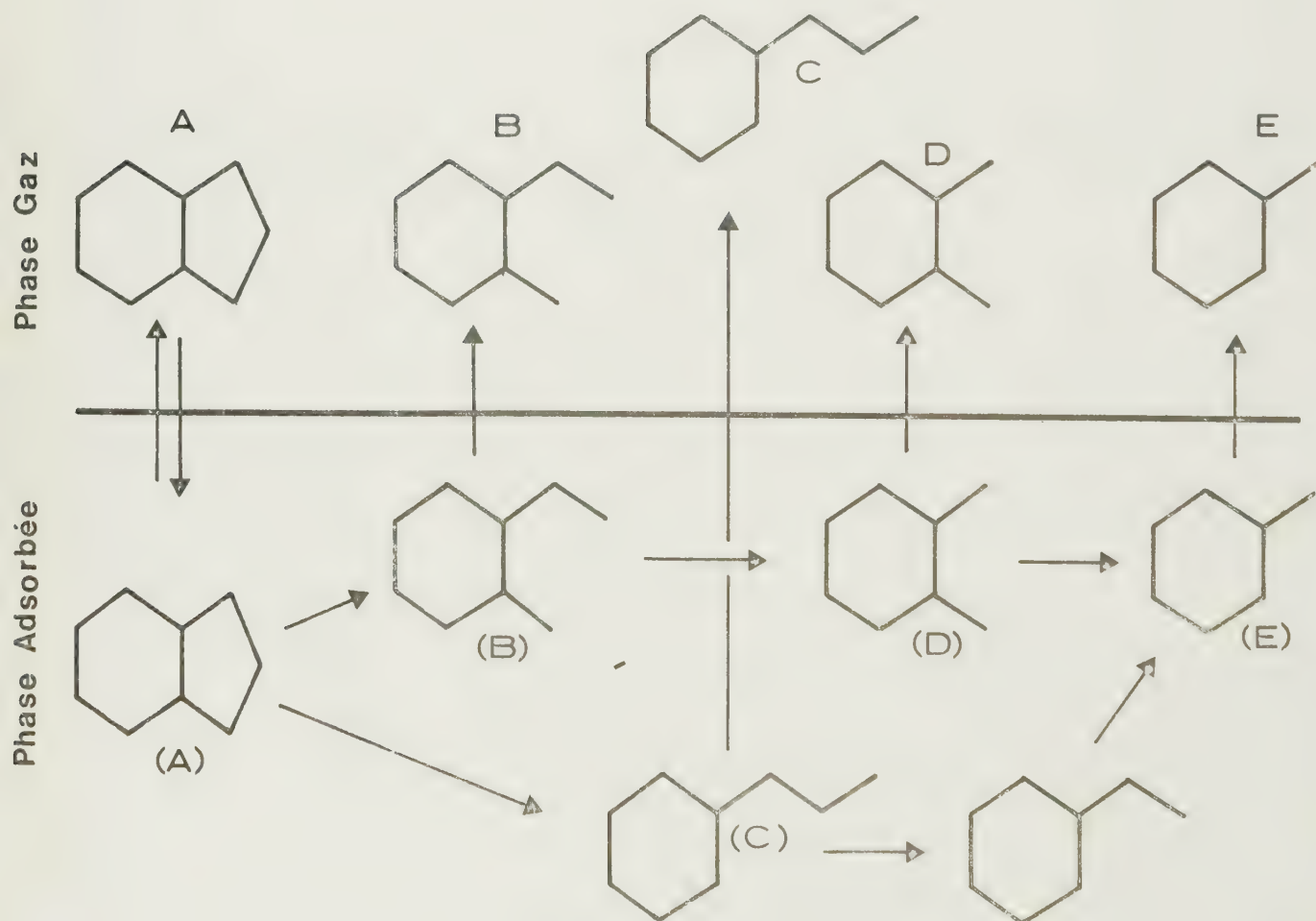
$$TTG = 85 \%$$

$$k_3 \times 15 = k_6 \times 2,5 \quad \text{d'où} \quad k_6 / k_3 = 6$$

$$k_1 / k_2 / k_3 / k_4 / k_6 / k_7 = 100 / 47 / 5 / 10 / 30 / 15$$

II-13-2- Mécanisme réel

Si l'on suppose que l'étape lente de la réaction se situe à la surface du catalyseur, nous pouvons expliquer par un schéma réel de type "rateau" la formation simultanée de B, C, D et E. Cette hypothèse, couramment admise pour l'hydrogénolyse des chaînes latérales des alkyl-benzènes (24), (25) et de l'indane (26), peut raisonnablement être utilisée dans notre cas.



L'absence d'éthyl-benzène dans les produits s'expliquerait par une forte réactivité de cet intermédiaire ou par une coupure directe du n-propyl-benzène en toluène.



Cette dernière hypothèse est en accord avec les observations faites par SHEPHARD et ROONEY (13) au cours de leur étude sur la déshydrocyclisation du n-propyl-benzène en indane.

a) Comparaison des résultats obtenus sur cobalt et nickel.

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6	k_7
Ni K 11	100	9	9	40	36	0
Co K 11	100	47	5	10	30	15

Pour le cobalt, l'importance des constantes k_2 et k_7 montre que la désorption des intermédiaires (B) et (D) est plus difficile que sur nickel, ce qui permet d'expliquer l'apparition initiale de (E) (k_7).

	Sélectivité initiale C_9	Sélectivité coupure 2-3	Sélectivité coupure cycle C_5
Ni K 11 (op. 6)	92 %	92 %	100 %
Co K 11 (op. 14)	63 %	88 %	100 %

Par ailleurs, le rapport des deux coupures 1-2 et 2-3 est finalement le même pour le cobalt que pour le nickel si l'on ajoute les sélectivités initiales en B et D.

Dans les deux cas, aucune coupure du noyau C_6 n'a été observée.

b) La coupure se fait-elle sur l'indane ou sur l'hexahydroindane

Nous n'avons pas spécifié au cours de l'établissement du mécanisme la nature des espèces adsorbées, mais dans le système existe un équilibre d'hydrogénation des noyaux aromatiques et à la surface du catalyseur, toutes les espèces intermédiaires de C_9H_{10} à C_9H_{16} sont présentes.

Cependant, deux facteurs nous permettent de penser que la coupure se produit au niveau de l'indane :

- la sélectivité de 100 % de la coupure du cycle en C_5 par rapport à celui en C_6 , dont la différence d'énergie des liaisons C-C (1 Kcal) est faible comparée à l'énergie de cette liaison (60 Kcal/mole).

- la sélectivité élevée de la coupure des liaisons 2-3 et 3-4 conforme aux règles de RAIK (27) (coupure préférentielle de liaisons bissecondaires). Mais ceci s'explique aussi, dans le cas où la molécule réagit sous forme d'indane par un affaiblissement des liaisons en 2-3 et 3-4 du fait de la conjugaison de l'électron π du carbone 2 avec le sextet du benzène.

En nous inspirant du mécanisme de la déshydrocyclisation de l'ortho-éthyl-toluène et du n-propyl-benzène sur catalyseur métallique envisagé par SHEPHARD et ROONEY (13), nous proposons pour l'hydrogénolyse de l'indane un mécanisme qui s'interprète par la formation intermédiaire d'une espèce oléfinique π diadsorbée sur deux centres actifs métalliques voisins du catalyseur (schéma 3).

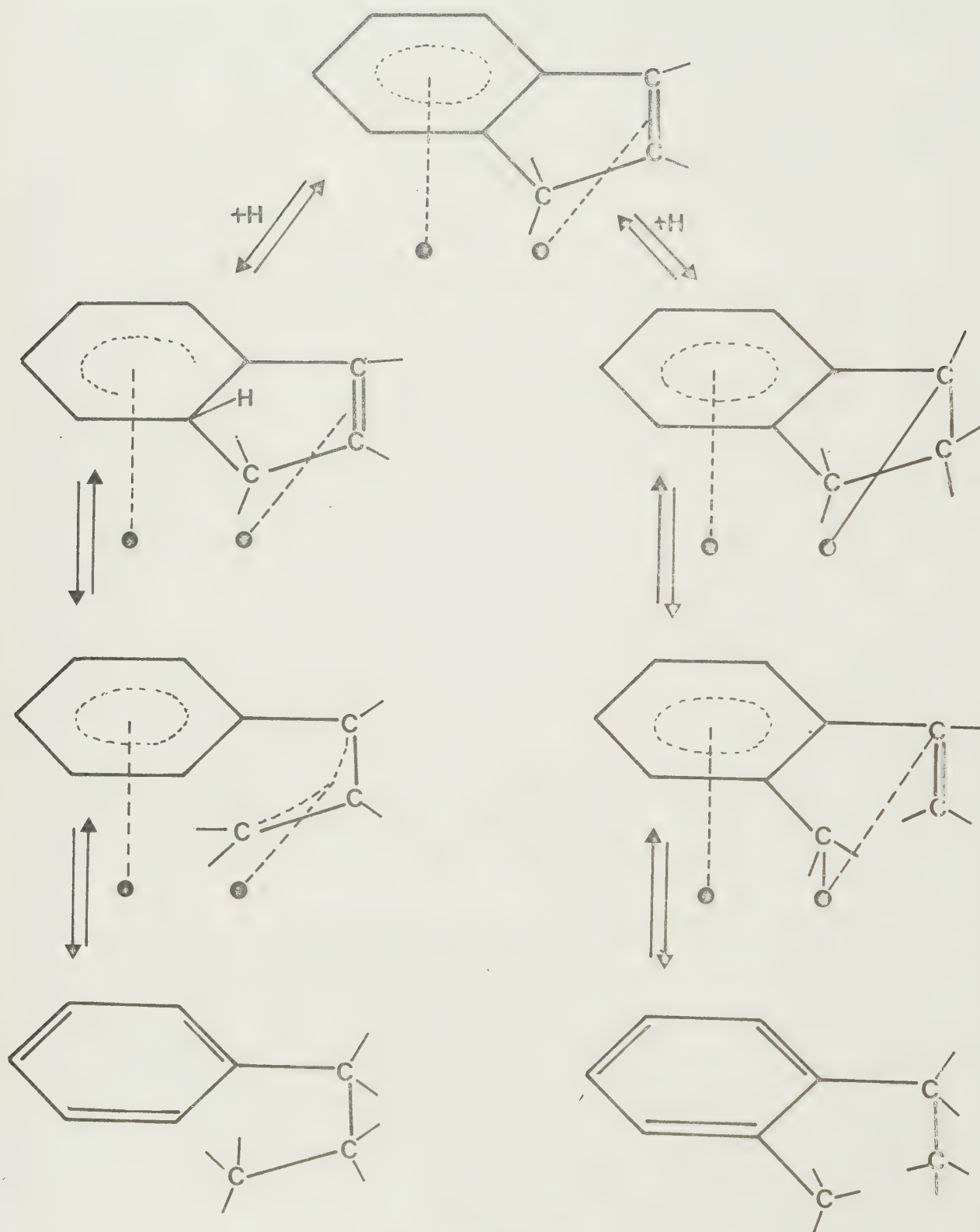


Schéma 3

Intermédiaires probables au
cours de l'hydrogénolyse de
l'indane

II-14- Conclusions

Après avoir mis en évidence dans l'indane la présence de poisons (probablement des composés azotés) et proposé une méthode de purification, nous avons montré que sur catalyseurs à base de nickel :

a) L'hydrogénolyse était dans nos conditions expérimentales, une réaction très sélective (100 % des produits formés proviennent de la coupure du cycle en C_5 principalement au niveau des liaisons 2-3 et 3-4 92 %) , accompagnée de peu de produits de dégradations (le rendement maximal en produit de coupure primaire est de l'ordre de 80 %). La similitude de ces résultats avec ceux observés sous pression réduite d'hydrogène nous a permis de supposer que cette réaction se produit sur la molécule d'indane.

b) Que la distribution des produits de réaction était indépendante :

- de la nature du support
- de la pression d'hydrogène (80-195 atm.) et de la température (300°C - 380°C).
- de la pureté de l'indane

c) Que la vitesse d'hydrogénolyse dépendait :

- du support kieselguhr > alumine
- de la température ; le temps nécessaire pour obtenir un TTG de 100 % passe de 1 heure 40 minutes à 340°C , à 8 heures pour 300°C.

Elle ne dépend pas de la pression entre 80 et 195 atm.

Parmi les autres métaux, seul le cobalt s'est montré actif mais moins sélectif en produit de coupure primaire (sélectivité initiale : 60 %).

III - ISOMERISATION DE L'HEXAHYDROINDANE

III-1- Introduction

En opérant dans les conditions d'hydrogénolyse définies précédemment sur l'indane, en présence de catalyseur à base de nickel déposé sur support acide (silice-alumine), nous avons obtenu des produits non encore rencontrés au cours de notre étude. Les propriétés acides du support utilisé nous ont permis de supposer que nous avions affaire à des isomères de l'hexahydroindane.

En effet, les études de F.G. CIAPETTA (29) ont mis en évidence les propriétés isomérisantes des catalyseurs nickel-silice-alumine. Dans des conditions opératoires analogues, sur catalyseur acide WS_2 , NiS , Al_2O_3 , la décaline s'isomérise en bicyclo-(430)-nonane et diméthyl-bicyclo-(330)-octane (30).

But de notre travail

- Après avoir vérifié que ces produits étaient des isomères de l'hexahydroindane, nous les avons identifiés et proposé un mécanisme rendant compte des résultats expérimentaux.

III-2- Appareillage et mode opératoire

L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans le chapitre précédent. Comme pour l'hydrogénolyse, la réaction procède par deux étapes :

- hydrogénation de l'indane en hexahydroindane à une température T_d

- début de la réaction à une température T_f que l'on maintient constante au cours de l'opération. Des prises d'échantillons en fonction du temps nous permettent de suivre l'évolution de la composition du mélange réactionnel.

III-3- Réactif

La présence de poisons azotés dans l'indane A s'est traduite dans le cas de l'isomérisation par un ralentissement de la vitesse de réaction. Cette diminution de l'activité isomérisante des catalyseurs acides par des bases azotées a déjà été observée (31).

III-4- Catalyseurs

Nous avons préparé pour cette étude des catalyseurs à base de platine, nickel et cobalt déposés sur silice-alumine. La méthode d'imprégnation fut la même pour ces trois catalyseurs :

Support : C'est une silice-alumine "Ketjen" à 13,3 % d'alumine
Surface : $620 \text{ m}^2/\text{g}$
Volume de pores : 0,73 ml/g
Densité : 0,39 .

III-4-1- Imprégnation du support

Les catalyseurs à base de cobalt et de nickel (Co SiAl 11 et Ni Si Al 11) sont préparés de la manière suivante :

Le support est préalablement dégazé sous vide primaire à 450°C pendant 4 heures (voir appareillage , schéma 2), puis est imprégné par une solution aqueuse de sel métallique (nitrate) à 100 g/l de métal. Le mélange est ensuite filtré puis séché à l'étuve pendant une nuit à 110°C. La concentration en métal déposé sur le support est déterminée par spectrométrie de flamme en comparant la concentration en sel métallique contenu dans une solution formée à partir d'une masse m de catalyseur , à celle d'une solution étalon.

Le catalyseur à base de platine (Pt SiAl 0,7) est préparé dans les mêmes conditions par imprégnation du support par un volume connu de solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 4 g/l de platine, le mélange est ensuite séché dans un évaporateur rotatif sous vide de 16 mm de Hg à 90°C.

III-4-2- Réduction des catalyseurs

La méthode et l'appareillage utilisés pour réduire ces catalyseurs ont déjà été décrits dans le premier chapitre (paragraphe II-8). Lorsque le métal est déposé sur le support sous forme de nitrate, la réduction est précédée d'une calcination sous air à 350°C. Pour le catalyseur au platine, la montée en température se fait directement sous hydrogène.

III-5- Analyse

L'analyse des produits de réaction est effectuée par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire "squalane". L'appareillage utilisé et les conditions opératoires ont été décrits dans le premier chapitre (paragraphe II-5). Dans ces conditions, l'analyse des produits de réaction est complète en 15 minutes. Nous donnons à titre d'exemple le chromatogramme d'un échantillon prélevé au cours d'une réaction sur Pt Si Al 0,7 (chromato. 2).

III-5-1- Analyse qualitative

En plus de l'hexahydroindane cis et trans (produits 12 et 13), l'analyse chromatographique du mélange réactionnel fait apparaître sept pics principaux numérotés de un à sept. Nous verrons par la suite les moyens mis en oeuvre pour les identifier.

III-5-2- Analyse quantitative

Afin de connaître l'ordre de grandeur des proportions relatives des différents produits de réaction, nous avons vérifié que pour un même nombre de mole injecté, la hauteur du pic correspondant était inversement proportionnelle au temps de rétention (Fig. 1).

Chromato. 2

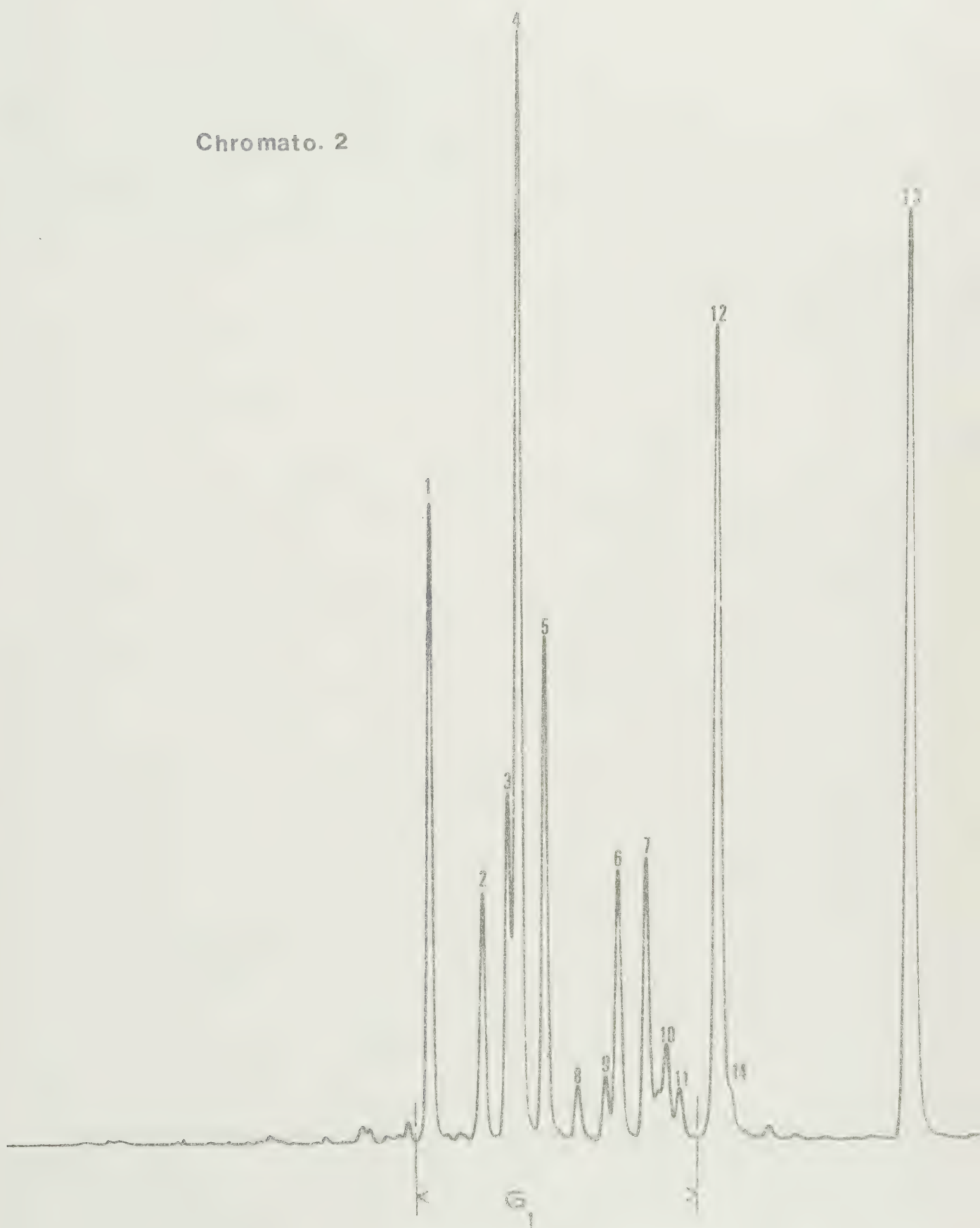
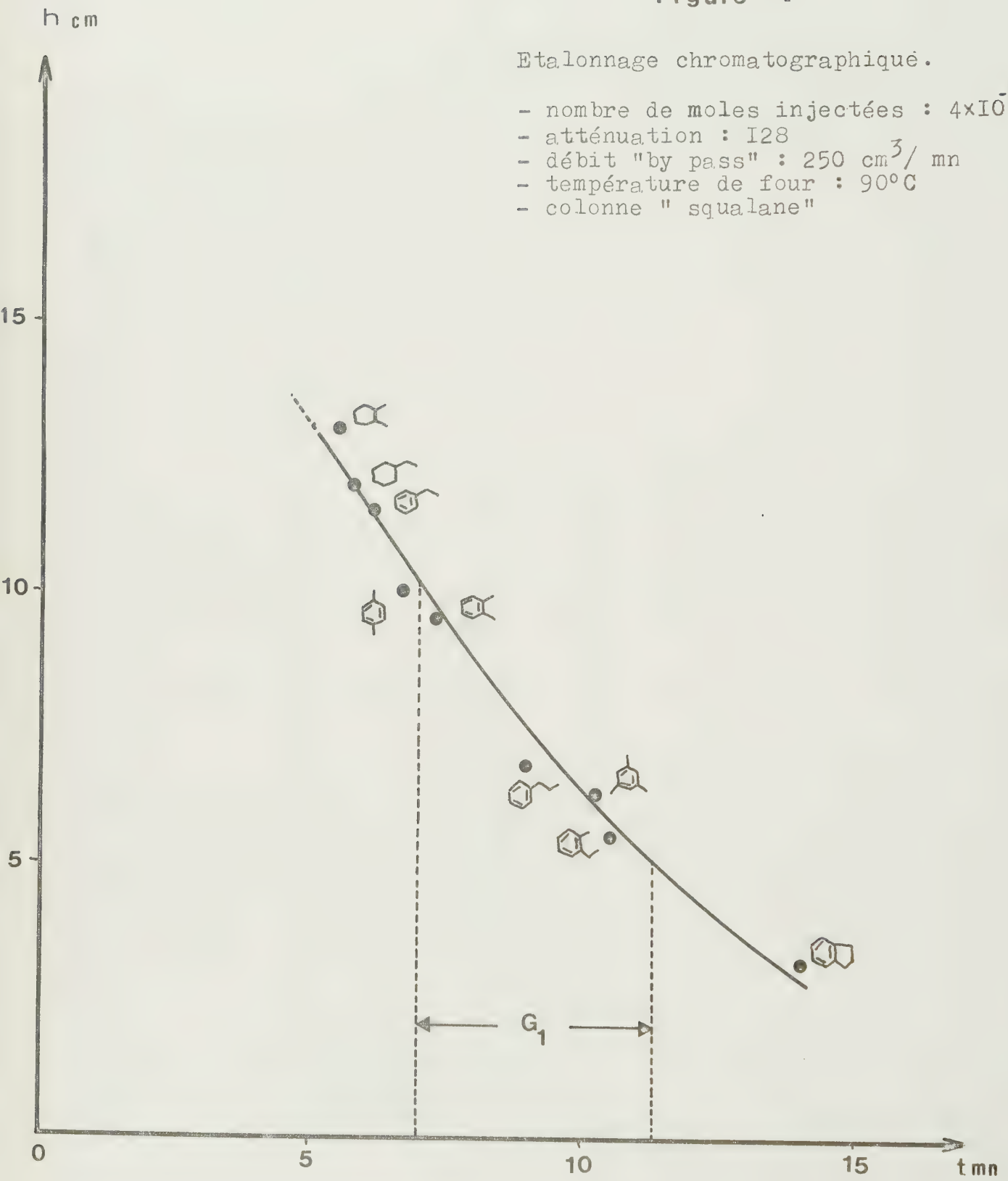


Figure 1

Etalonnage chromatographique.

- nombre de moles injectées : 4×10^{-6}
- atténuation : 128
- débit "by pass" : $250 \text{ cm}^3 / \text{mn}$
- température de four : 90°C
- colonne "squalane"



III-6- Isomérisation de l'hexahydroindane

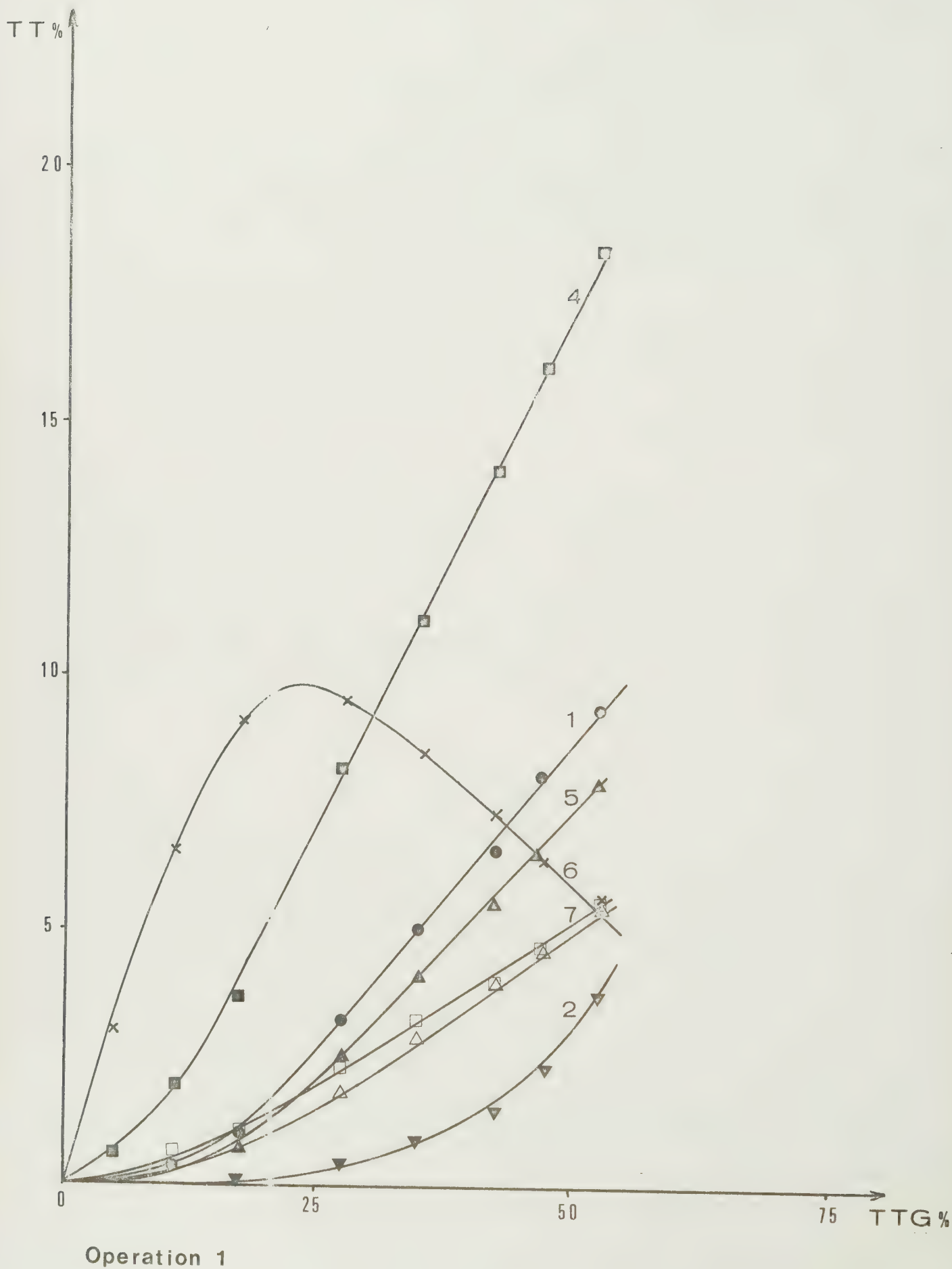
Nous avons étudié dans des conditions d'hydrogénation destructive (hautes température et pression) le comportement de l'hexahydroindane sur catalyseurs bifonctionnels.

La réaction nous conduit à un mélange d'hydrocarbures qui , en plus de l'hexahydroindane, fait apparaître sept produits principaux parmi lesquels 1, 2, 3, 4, 5 et 7 sont des produits finaux et 6 un produit intermédiaire.

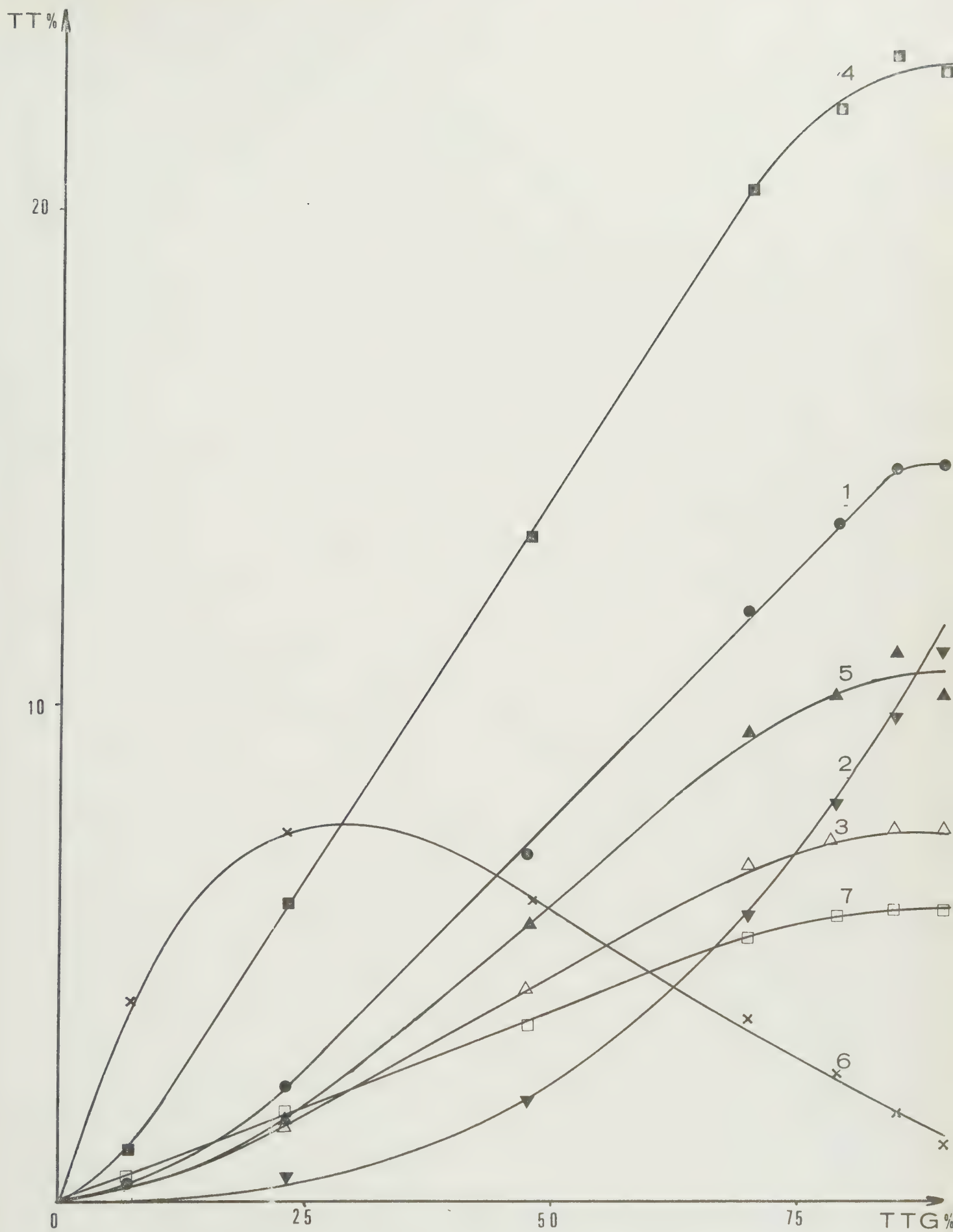
Nous avons pu remarquer au cours de cette étude, en accord avec les résultats de F.G. CIAPETTA (29) que les catalyseurs contenant 11 % de cobalt ou nickel et 0,5 % de platine avaient un comportement identique. Nous avons porté sous forme de graphiques les résultats de trois opérations effectuées dans des conditions identiques de température et de pression sur chaque type de catalyseurs (Graphes 1, 2, 3, 4). Le tableau 3 résume ces opérations.

Tableau 3

opération	Réactifs catalyseur	T _d	T _f	P atm .	S _i 6	Max. 6 % mole
1	Indane A Pt Si Al 0,7	250°C	340°C	100	63 %	10 %
2	Indane B Ni Si Al 11	180°C	340°C	100	60 %	8 %
3	Indane B Co Si Al 11	200°C	340°C	100	59 %	6,5 %

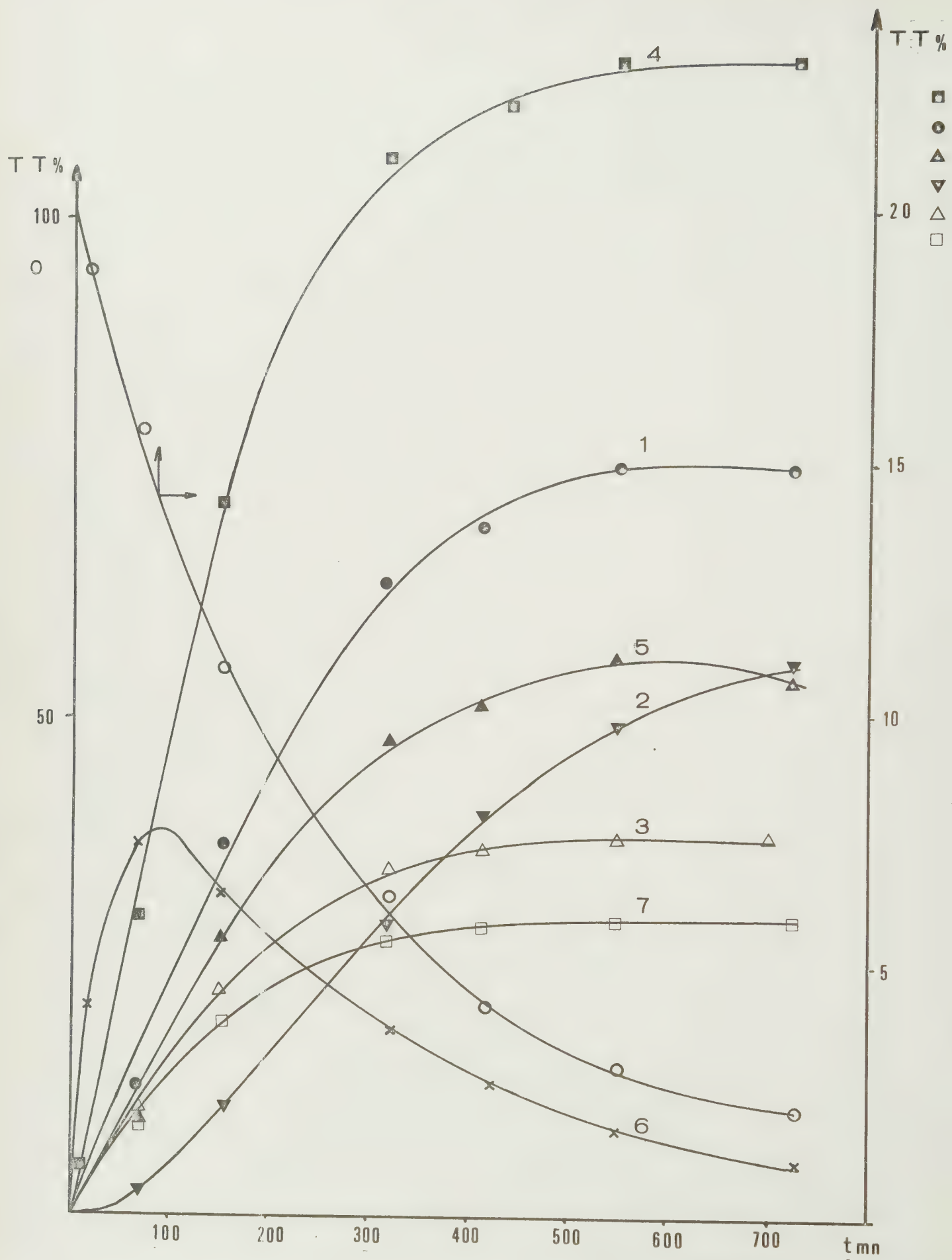


Indane "A" / Pt-Si-Al-0.7
 P = 100 atm. $T_f = 340^\circ\text{C}$



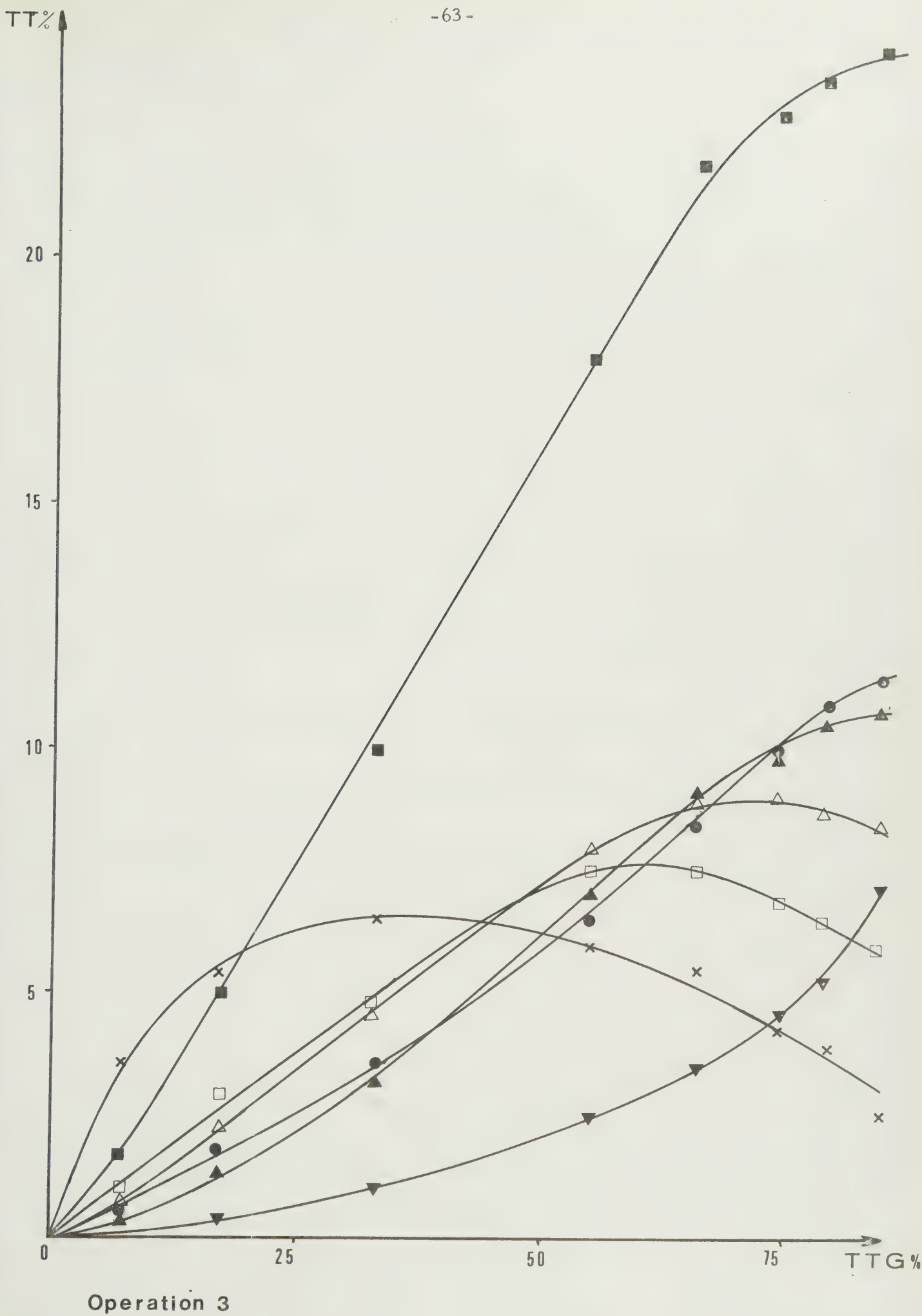
Operation 2

Indane "B" /Ni-Si-Al-Il
 $P = 100 \text{ atm. } T_f = 340^\circ\text{C}$



Operation 2

Taux de transformation en fonction
du temps.



Operation 3

ndane "B" / Co-Si-Al-II

P = 100 atm. $T_c = 340^\circ\text{C}$

II-6-1- Influence de la pression d'hydrogène

Dans le domaine de pressions utilisées (80 - 200 atm.) nous n'avons pas remarqué de variation dans la distribution des produits de réaction ; le seul effet d'une augmentation de la pression d'hydrogène est une diminution de la vitesse d'isomérisation. Sur platine, à 370°C, après 10 heures de réaction, le taux de conversion passe de 50 % sous 80 atm. à 15 % sous 200 atm.

III-6-2- Influence de la température

Nous n'avons pas étudié l'influence de la température sur la composition du mélange final car le domaine de travail est très étroit. A 320°C la réaction est trop lente pour nous permettre d'atteindre un équilibre. Au-dessus de 380°C, nous formons déjà de nombreux produits de dégradation.

III- 7- Identification des produits

Nous avons divisé cette opération en deux parties :

- la première partie a été la mise en évidence des isomères de l'hexahydroindane dans le mélange réactionnel.

- la deuxième partie a été l'identification de ces différents isomères.

III-7-1- Première partie : mise en évidence des isomères

- La première étape fut de vérifier par distillation que le mélange réactionnel ne contenait pas de produits lourds non détectés par chromatographie.

- La deuxième étape fut d'éliminer des produits de la réaction, les hydrocarbures cyclohexaniques (hexahydroindane et traces éventuelles d'alkyl-cyclohexanes).

- La troisième étape fut de vérifier que le mélange ainsi obtenu était bien formé d'hydrocarbures de masse 124 et de formule brute C_9H_{16} .

III-7-1-1- Distillation du mélange réactionnel

En réunissant les produits de différentes opérations effectuées sur indane A en présence de Pt Si Al 0,7 ou Ni Si Al 11, nous avons pu vérifier par distillation que le mélange ne contenait aucun hydrocarbure lourd. La totalité du mélange est passée en tête de colonne entre 145°C et 165°C. Nous appellerons ce mélange "M_I".

III-7-1-2- Elimination des hydrocarbures cyclohexaniques

Sur le mélange "M_I" nous avons :

- déshydrogéné les hydrocarbures cyclohexaniques en aromatiques.
- éliminé les aromatiques par chromatographie préparative.

a) Deshydrogénation :

Le mélange "M_I" est passé sur platine-alumine Pt Al_p 0,5 à 280°C (méthode de Zelinski). Il est injecté à l'aide d'une seringue avec un débit de 10 cm³/heure sur 18g de catalyseur (Pt Al_p 0,5) (voir appareillage - schéma 4). Après cette opération, on peut constater que tout l'hexahydroindane est transformé en indane et que la distribution des produits de réaction reste inchangée.

déshydrogénation des hydrocarbures
cyclohexaniques

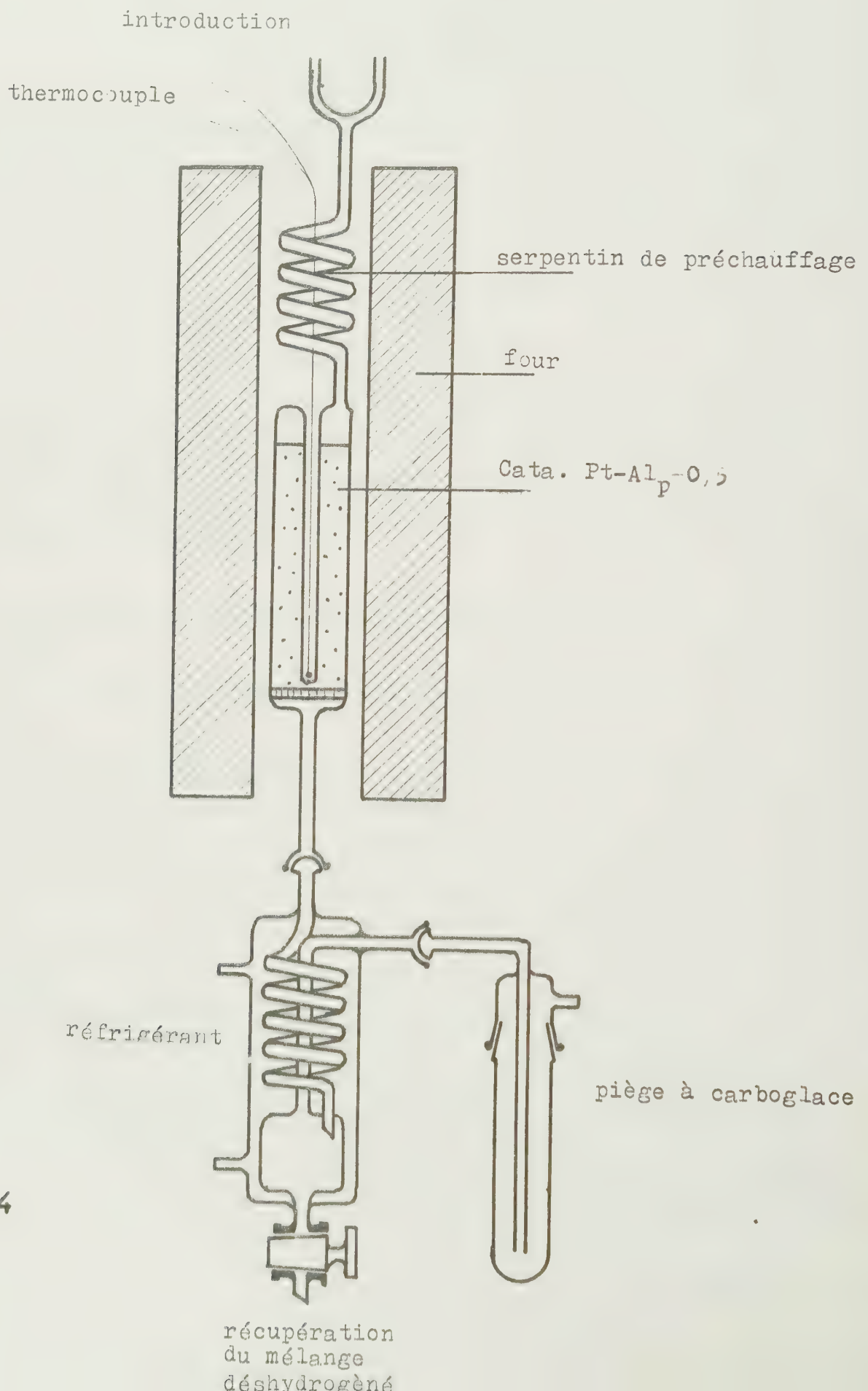


Schéma 4

b) Elimination des aromatiques ;

Par chromatographie préparative sur colonne Carbowax 20 M, les aromatiques sont très bien séparés dans les conditions suivantes :

- colonne : 3/8" , longueur : 10 m ; phase : Carbowax 20 M 15 %
sur Chromosorb P.

- conditions opératoires :

Température de four : 180°C

Température injection : 210°C

Volume injecté : 2 cm³

Le produit final obtenu après ce traitement , théoriquement débarrassé d'hydrocarbures cyclohexaniques, est appelé G₁ (Chromato. 3).

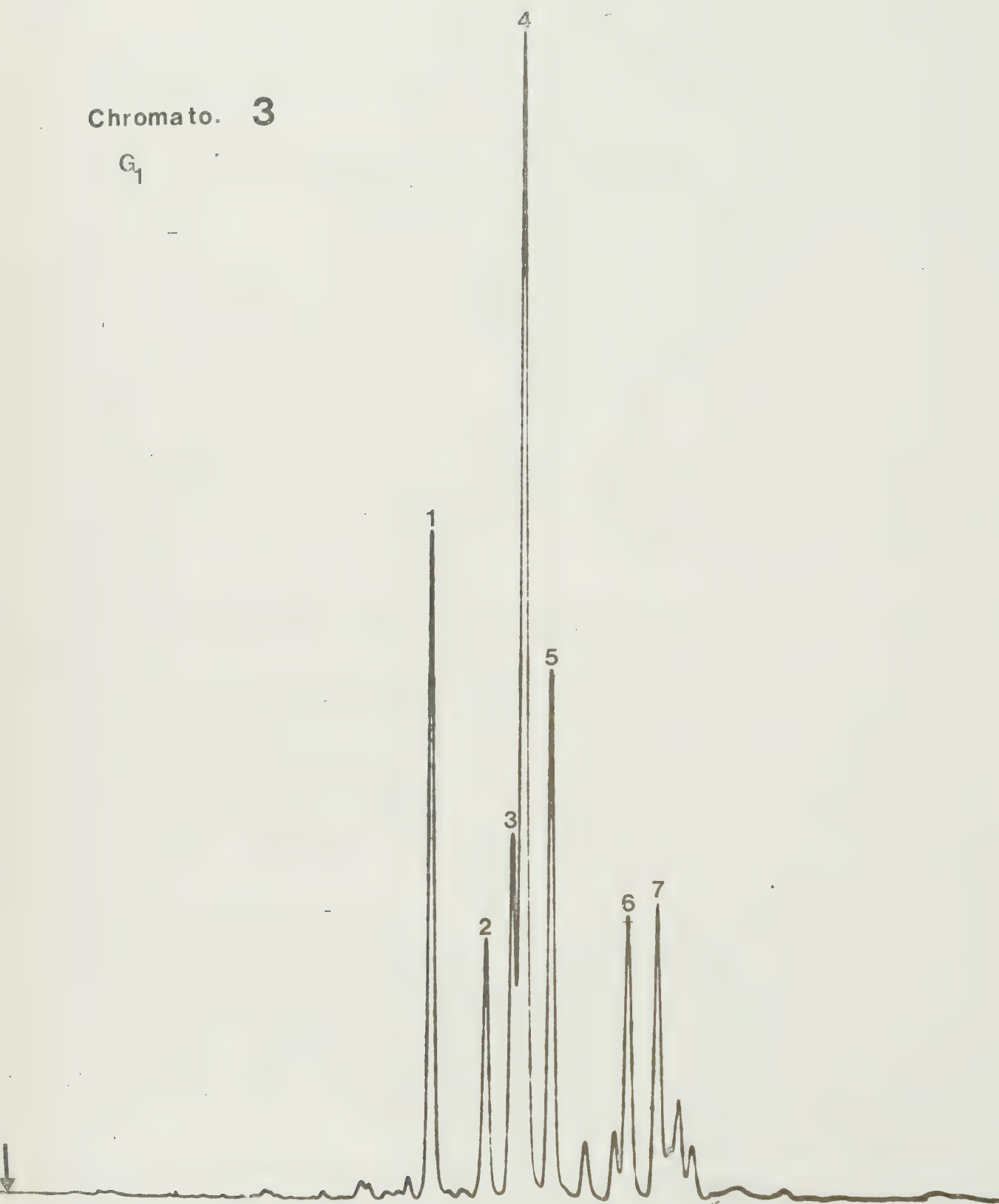
III-7-1-3- Vérifications

a) Par microanalyse, nous apprenons que G₁ est formé de 86,96 % de carbone et 13,04 % d'hydrogène, ce qui correspond à un mélange de formule brute C₉H₁₆ dont la composition théorique est de 87,02 % de carbone et 12,98 % d'hydrogène, alors que C₉H₁₈ correspond à 87,7 % de carbone et 14,3 % d'hydrogène.

b) Par couplage d'une chromatographie capillaire et d'un spectrographe de masse, nous avons pu vérifier que la masse des différents produits constituant G₁ (chromato. 3) était 124 (C₉H₁₆ = 124).

Chromato. **3**

G₁



Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Chromatographe :

Température de colonne : 100°C

Température de l'injecteur : 190°C

"by pass" 1/150

Colonne squalane.

- Spectrographe de masse : L.K.B. 9000

Source : 250°C

Energie : 70 ev

Courant de trappe : 60 μ A

Tension multiplication : 2,1 Kv .

Les difficultés posées par l'interprétation des spectres de masse d'hydrocarbures saturés, nous interdisent de tirer des conclusions quant à la structure de ces composés. Nous reproduisons cependant ceux correspondant aux pics les plus importants de G_1 (Figure 2). Il est à remarquer que les spectres (3 et 5) et (4 et 7) sont identiques et doivent en conséquence correspondre à des hydrocarbures de structures voisines.

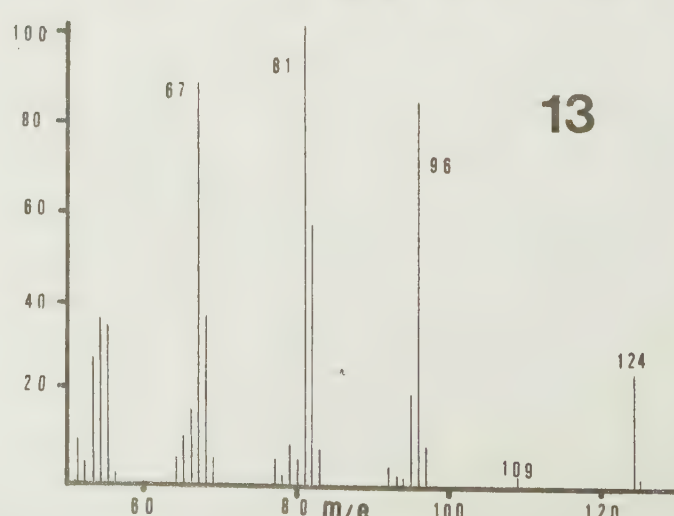
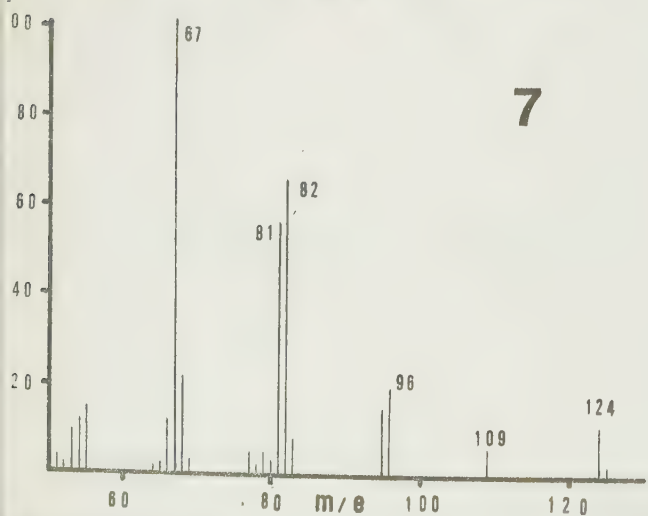
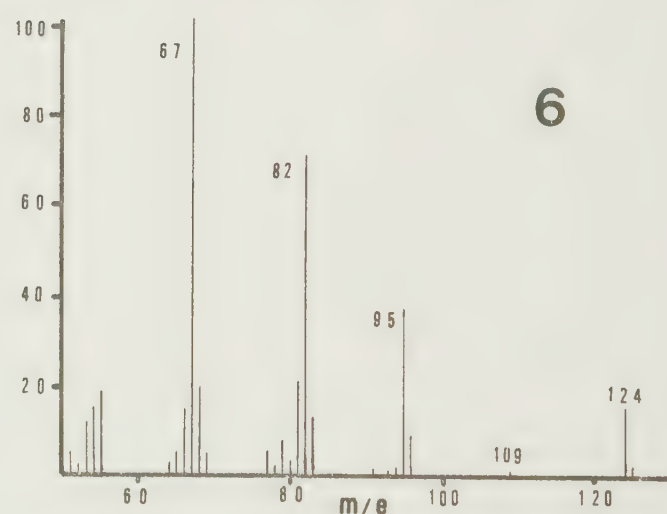
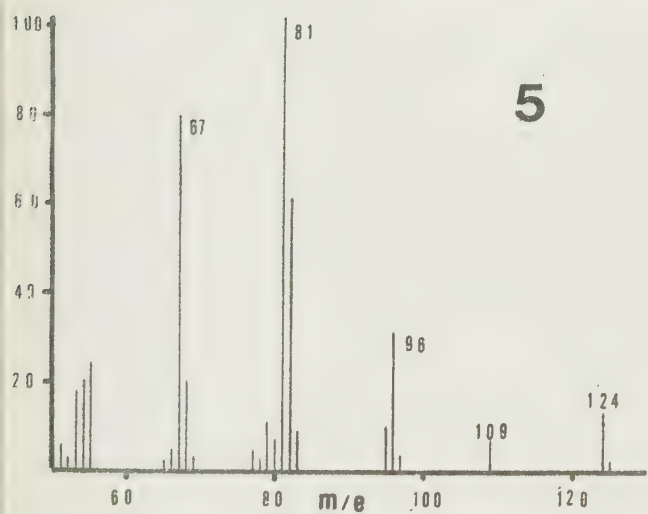
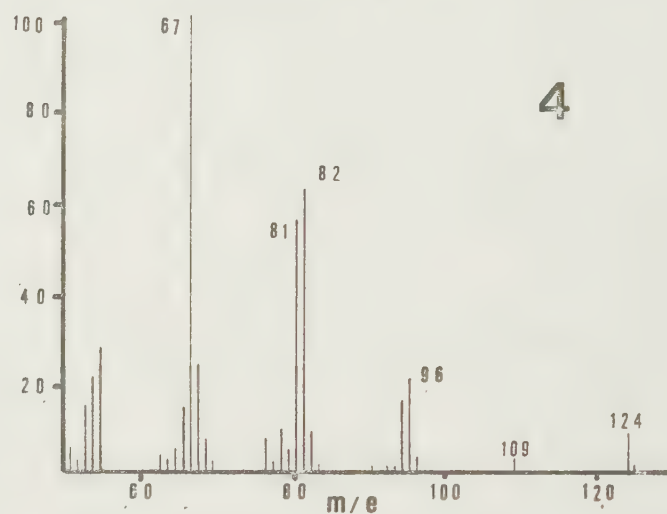
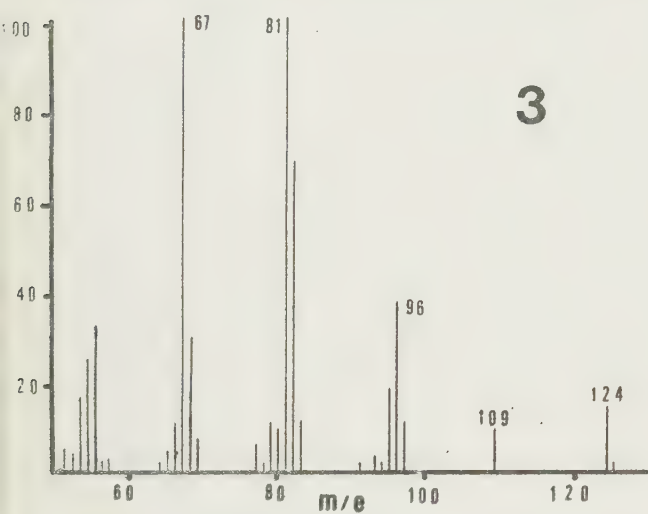
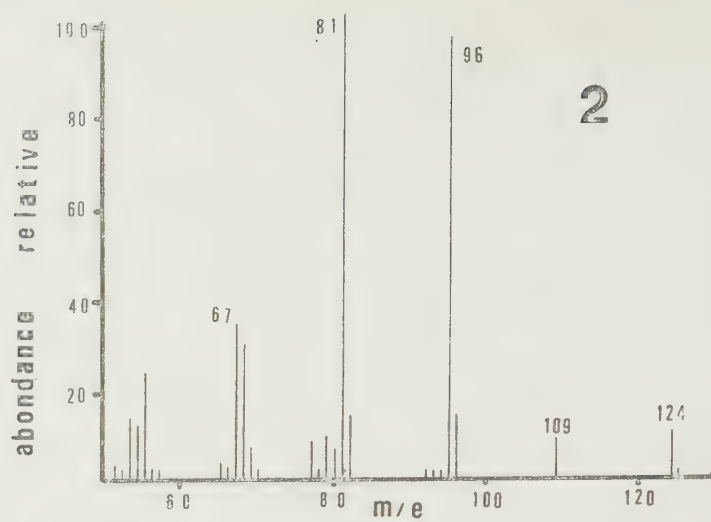
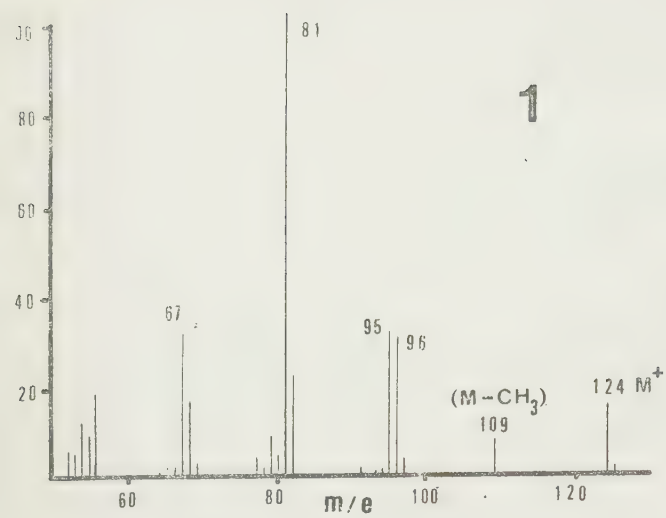


Figure 2

III-7-2- Deuxième partie : identification des isomères

Ce sont des bicycles en C_8 et C_9 , ils composent environ 20 % des coupes correspondantes de pétrole brut russe. Leur ordre de sortie sur colonne capillaire squalane est le suivant (32).

		cis	bicyclo (330)	octane
			bicyclo (321)	octane
			bicyclo (222)	octane
	1 méthyl	cis	bicyclo (330)	octane
	1 méthyl		bicyclo (321)	octane
	1 méthyl		bicyclo (222)	octane
endo	3 méthyl	cis	bicyclo (330)	octane
exo	2 méthyl	cis	bicyclo (330)	octane
exo	3 méthyl	cis	bicyclo (330)	octane
exo	3 méthyl		bicyclo (321)	octane
exo	6 méthyl		bicyclo (321)	octane
	8 méthyl		bicyclo (321)	octane
endo	2 méthyl	cis	bicyclo (330)	octane
endo	2 méthyl		bicyclo (321)	octane
	2 méthyl		bicyclo (222)	octane
endo	6 méthyl		bicyclo (321)	octane
trans			bicyclo (430)	nonane
exo	2 méthyl		bicyclo (321)	octane
cis			bicyclo (430)	nonane
			bicyclo (331)	nonane
			bicyclo (322)	nonane

D'autre part, des études antérieures sur ces bicycles ont montré que leur isomérisation sur catalyseur acide conduisait à un équilibre entre les formes les plus stables de ces hydrocarbures.

A 50°C sur chlorure d'aluminium, la composition du mélange réactionnel est indépendante de la nature du bicyclo de départ (33). Les produits principaux sont, par ordre d'importance : les bicyclo-(321)-octane ; les (330) ; le cis et le trans-hexahydroindane et les bicyclo-(222)-octane. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus en utilisant comme catalyseur AlBr_3 à 30°C (34) ou H_2SO_4 (35).

A température plus élevée : 80°C , sous 50 mm de Hg, en présence de AlCl_3 , on ne forme pratiquement plus que des pentalanes (36) et l'on observe déjà à cette température d'importantes réactions de dégradation. A 200°C, les réactions de dégradation deviennent prépondérantes (37). En phase vapeur à 200°C sur alumine activée, l'hexahydroindane se comporte comme sur AlCl_3 à plus basse température (38), seul l'ordre d'importance des produits principaux est inversé ; il est le suivant : méthyl-bicyclo-(330)-octane 50 % ; (321) 32 % ; hexahydroindane 12 % et méthyl-bicyclo-(222)-octane 6 %.

En nous inspirant des résultats précédents, nous avons pu vérifier que les produits de réaction de l'hexahydroindane

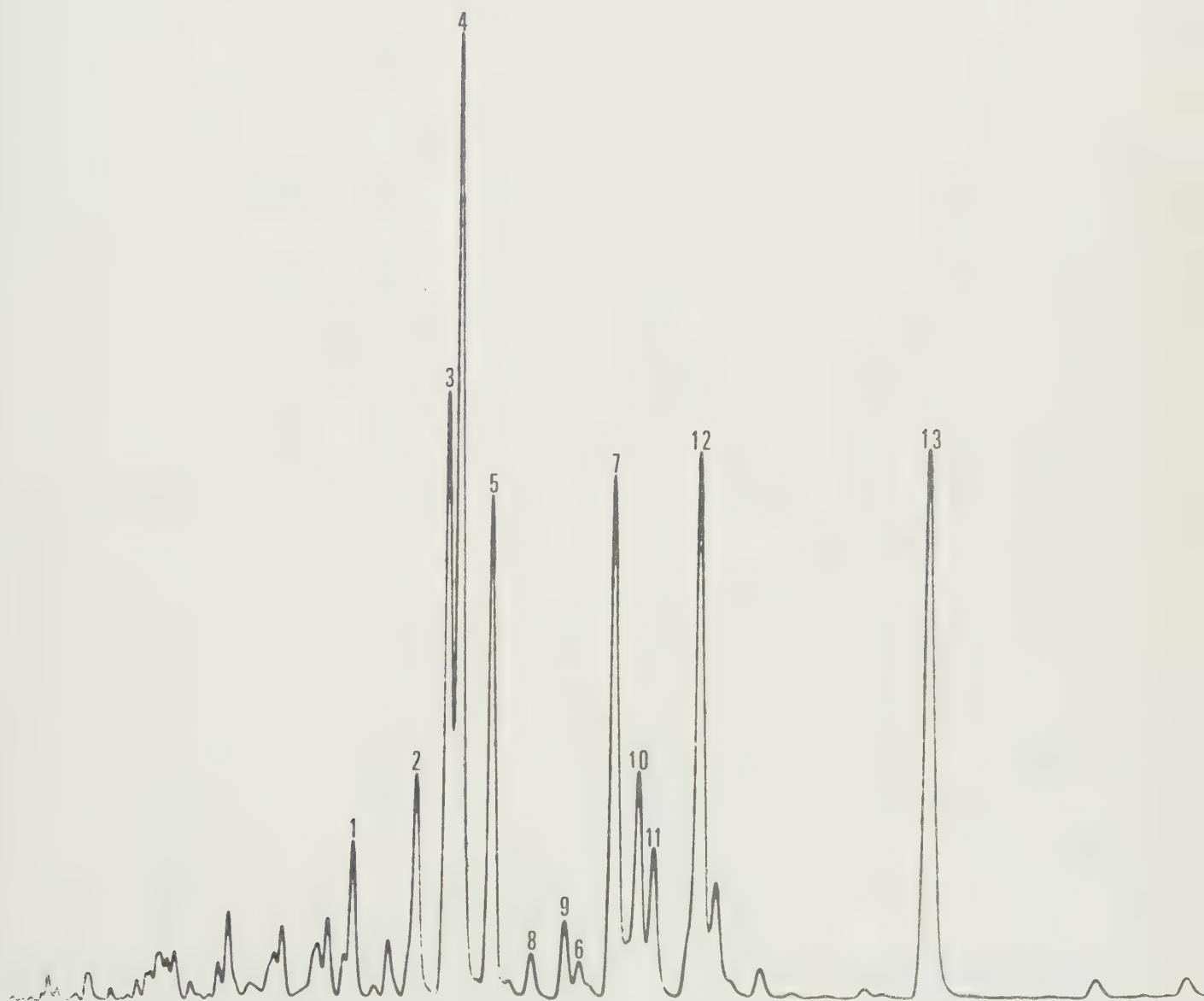
- sur chlorure d'aluminium à température ambiante
- dans nos conditions d'expérience définies au paragraphe III-6
- et sur silice-alumine à 350°C

étaient identiques. Seule varie l'importance relative des différents constituants (chromato. 2, 4 et 5). La comparaison de ces chromatogrammes avec ceux publiés dans la littérature (34), (36), (38) , (33) , nous permet d'identifier ces composés. Nous trouvons les résultats de cette analyse dans le tableau 2.

Chromato. 4

Isomérisation de l'hexahydroindane
sur silice-alumine

$T_f = 340^\circ\text{C}$ $P = 100 \text{ atm. d'H}_2$



Chromato. 5

Isomérisation de l'hexahydroindane
sur AlCl_3 à température ambiante.

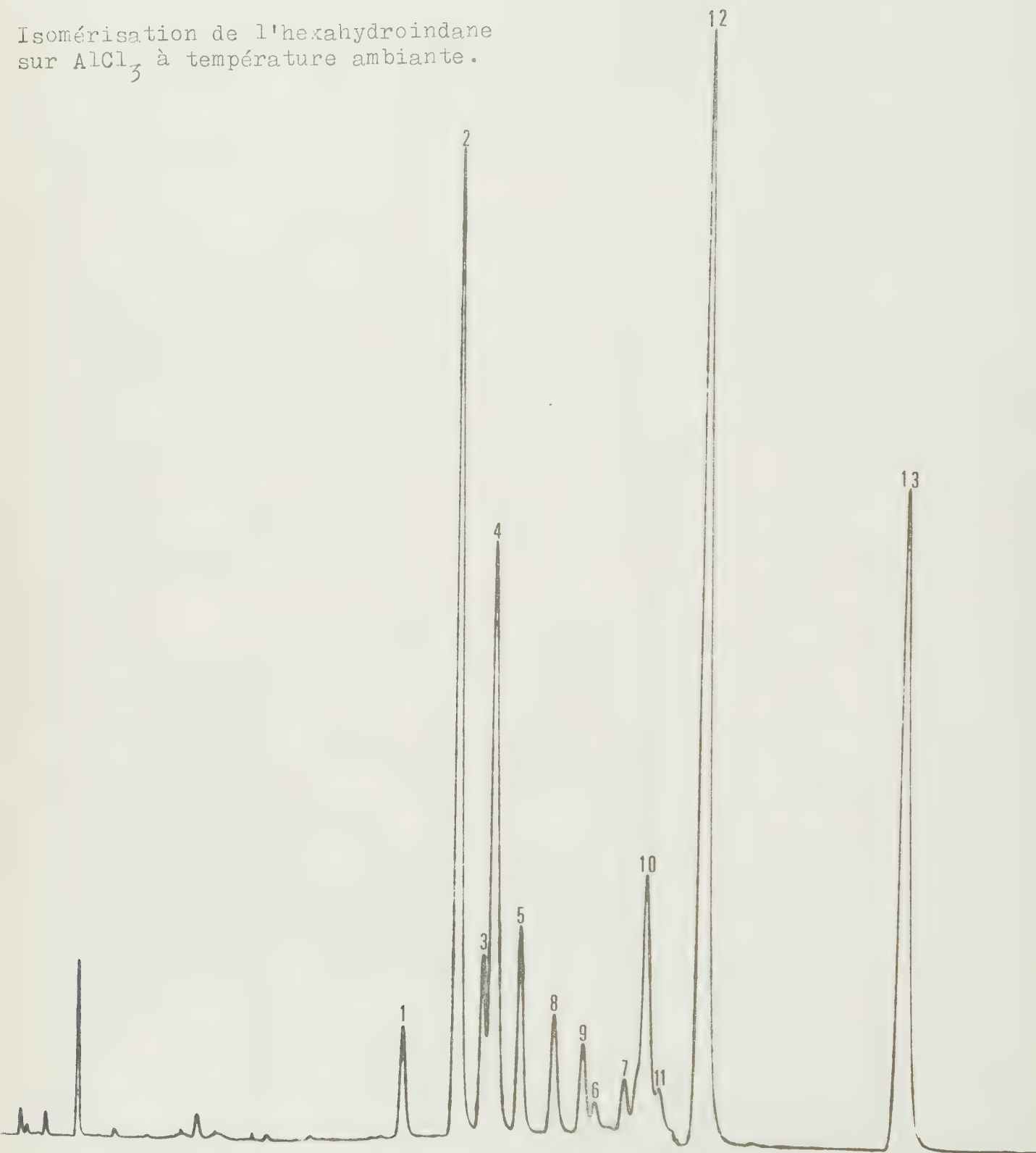
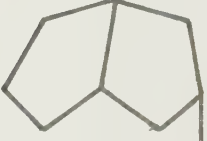
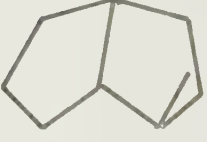


Tableau 2

Produits identifiés au cours de la réaction d'isomérisation de
l'hexahydroindane.

<u>Pics</u>	<u>Produits</u>	<u>Formules</u>
1	1 méthyl <u>cis</u> bicyclo (330) octane	
2	1 méthyl bicyclo (321) octane	
3	endo 3 méthyl <u>cis</u> bicyclo(330) octane	
4	exo 2 méthyl <u>cis</u> bicyclo (330) octane	
5	exo 3 méthyl <u>cis</u> bicyclo (330) octane	
7	endo 2 méthyl <u>cis</u> bicyclo (330) octane	

8 exo 3 méthyl bicyclo (321) octane



9 exo 6 méthyl bicyclo (321) octane



10 endo 2 méthyl bicyclo(321) octane



11 2 méthyl bicyclo (222) octane



12 trans hexahydroindane



13 cis hexahydroindane



exo 2 méthyl bicyclo(321) octane

III-7-2-1- Partie expérimentale

a) Isomérisation de l'indane sur silice-alumine

Nous avons opéré en autoclave sur une charge de 70 cm^3 d'hexahydroindane en présence de 4 grammes de silice-alumine . Le catalyseur avait préalablement été traité sous hydrogène pendant une heure à 450°C . La pression et la température sont maintenues constantes tout au long de la réaction à 100 bars et 350°C . Après 7 heures de réaction, l'analyse du mélange réactionnel fournit le chromatogramme 4.

b) Isomérisation de l'hexahydroindane sur chlorure d'aluminium.

Nous avons suivi pour cela une méthode déjà décrite dans la littérature (33). On opère sur 70 cm^3 de produit en présence de chlorure d'aluminium dans un rapport molaire de 3/1 . Le mélange est maintenu à température constante de 30°C et est fortement agité. Après 8 heures de réaction, on récupère par décantation la majeure partie de la phase organique , qui une fois lavée et séchée, fournit après analyse le chromatogramme 5.

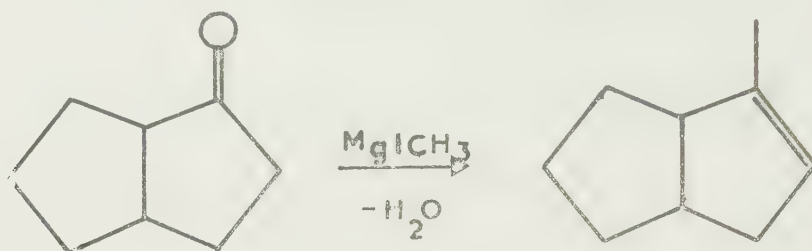
III-7-2-2- Discussion des résultats

Nous allons étudier dans ce paragraphe les différentes méthodes qui nous ont permis de confirmer les résultats de la littérature.

a) A l'aide de solutions étalons

Solution I : à partir de la bicyclo(330)octanone-2, nous avons pu préparer par synthèse magnésienne le méthyl-2 bicyclo-(330)-octène-2 qui, en solution alcoolique fournit par hydrogénation sur nickel de Raney le méthyl-2 bicyclo-(330)-octane, principalement sous sa forme exo (95 %).

Nous vérifions par analyse chromatographique que le temps de rétention de ces deux isomères est identique à celui des produits 4 et 7.



Solution 2 : à partir d'un mélange formé de 80 % de bicyclo-(330)-octanone-2 et 20 % de 3, nous avons pu par synthèse magnésienne préparer les méthyl-2 et 3 bicyclo-(330)-octène-2. Nous pouvons vérifier par analyse chromatographique que le temps de rétention des paraffines correspondantes est identique à celui des produits 3, 4, 5 et 7 et ainsi confirmer les résultats bibliographiques et les remarques faites sur les spectres de masse de ces produits (paragraphe III-7-1-3).

Solution 3 : à partir d'un mélange formé de 80 % de 2-méthyl-bicyclo-(321)-octène et 2-méthyl-bicyclo-(222)-octène, nous pouvons, après hydrogénation et analyse chromatographique des paraffines correspondantes, confirmer la structure des produits 10 et 11.

b) Produit 2.

Si la majorité des publications s'accordent pour attribuer à 2 la structure du 1-méthyl-bicyclo-(321)-octane (32) (34) (38), certains auteurs hésitent entre le 1-méthyl-bicyclo-(321)- et bicyclo-(222)-octane (33) et d'autres lui attribuent même sans plus de précision, la structure du 3-méthyl-bicyclo-(330)-octane (39). Nous avons pu, en suivant le mode opératoire décrit dans (39) obtenir, en accord avec les affirmations du brevet, un mélange formé en majorité de 2 (environ 70 %).

PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareillage (schéma 5) se compose d'un réacteur en verre de 300 cm³ muni d'une agitation aussi parfaite que possible. Un système d'alimentation en acide chlorhydrique gazeux et sec nous servira pour la préparation du catalyseur.

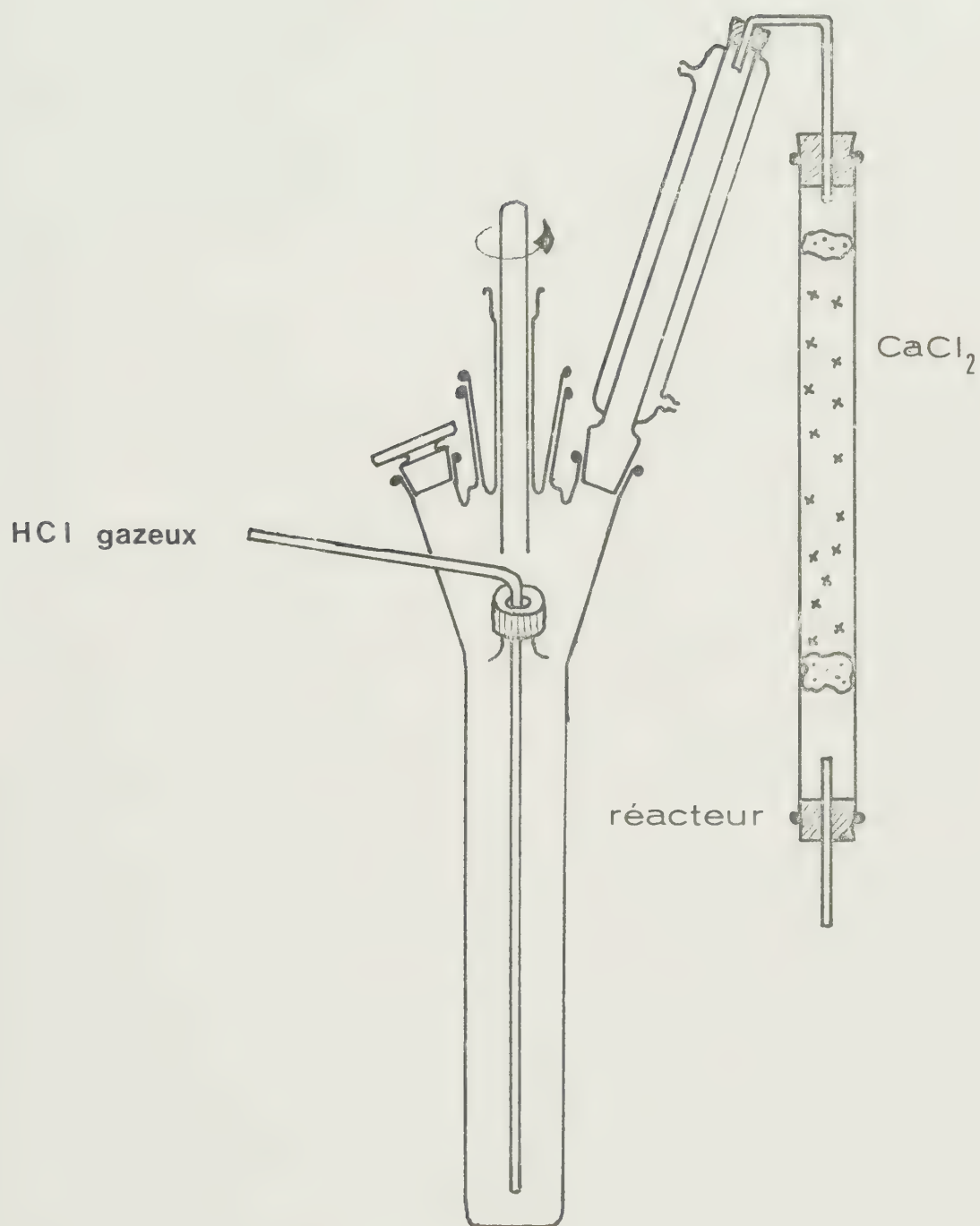


Schéma 5

Réacteur d'isomérisation de l'hexahydroindane
à température ambiante sur catalyseur acide.

Mode opératoire

Le catalyseur est préparé en faisant barboter pendant 2 heures sous agitation intense de l'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange de chlorure d'aluminium et d'isooctane. Les proportions sont les suivantes : pour une mole d'isooctane , on introduit $1/3$ de mole de $AlCl_3$. La solution vire au brun et prend un aspect huileux ; on arrête le débit d'acide lorsqu'il ne reste plus que quelques particules de $AlCl_3$ en suspension.

Le catalyseur une fois préparé, on introduit, en prenant soin de rester en milieu anhydre , 70 cm^3 d'hexahydroindane. Après 5 heures d'agitation à température ambiante, on récupère par décantation la phase organique . Après plusieurs lavages à l'eau, le produit est ensuite séché sur chlorure de calcium puis distillé. En accord avec les affirmations du brevet, nous vérifions la présence dans le bouilleur d'un composé solide, qui selon l'auteur serait du diméthylperhydropyrène.

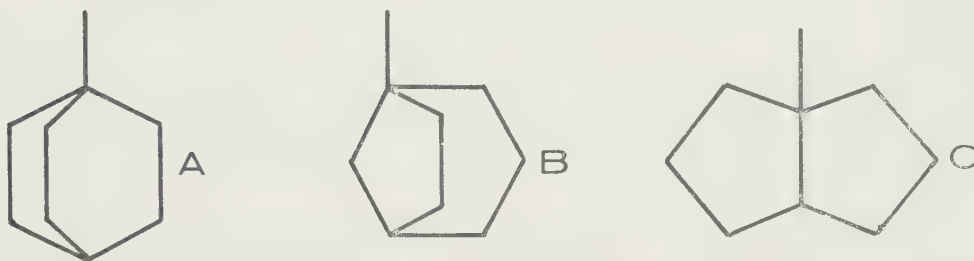


a) En éliminant par déshydrogénation l'hexahydroindane restant dans le milieu réactionnel, selon le principe décrit précédemment (paragraphe III-7-1-2), on obtient un mélange d'isomères fortement majoritaire en produit 2 ; nous l'appellerons G_2 .

b) La spectrométrie de masse et la microanalyse attribuent à G_2 une masse 124 et une formule brute C_9H_{16} .

c) Le spectre de résonance magnétique nucléaire de G_2 fait apparaître un pic très fin non dédoublé à $\tau = 9$. Cette absence de couplage indique un groupe méthyle en tête de pont.

Les trois squelettes répondant à cette structure sont :



C est à éliminer car il a déjà été caractérisé. La différence entre A et B ne peut être faite qu'en considérant leur différence de stabilité. Les bicyclo-(321) sont plus stables que les (222) (40) ; or "2" n'est pas isomérisé en présence d'acide sulfurique même à 120°C . D'autre part, la différence d'entropie qui existe entre A et B favorise la formation de B à haute température (48) ; or, à 350°C , nous remarquons que le taux de transformation en produit 2 augmente avec le temps. En fonction des constatations précédentes, nous pensons que la structure la plus probable pour "2" est celle du 1-méthyl-bicyclo-(321)-octane.

c) Produit "6"

Nous n'avons pu identifier "6" par analyse chromatographique, son temps de rétention ne correspondant à aucun des produits identifiés jusqu'alors. Tous les essais tentés pour le séparer de G_1 ont abouti à un échec. Nous serons donc amené, pour déterminer sa structure, à envisager et discuter les différentes hypothèses compatibles avec les observations faites sur ce composé.

1 - Masse 124

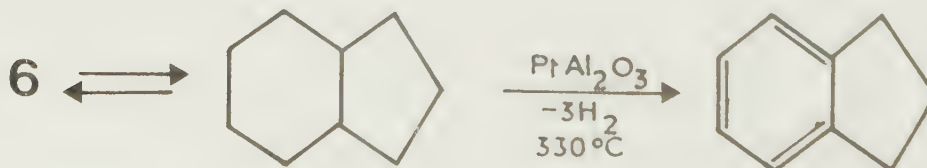
Sa masse moléculaire déterminée par spectrométrie le classe parmi les produits d'isomérisation de l'hexahydroindane. Après élimination des structures instables formées à partir de cycles en C_3 et C_4 et des composés déjà identifiés, il ne reste pour "6" qu'un nombre restreint de possibilités :

- 8 méthyl-bicyclo-(321)-octane
- bicyclo-(322)-nonane
- bicyclo-(331)-nonane
- bicyclo-(421)-nonane

2 - Le passage de l'hexahydroindane au produit "6" doit se faire en une seule étape par un mécanisme simple

- Comme nous le montre l'étude des courbes $TT = f(TTG)$ "6" est un produit qui se forme dès le début de la réaction avec une sélectivité initiale élevée (environ 60 %).

- "6" redonne facilement l'hexahydroindane par déshydrogénation sur platine-alumine en phase vapeur. En effet, en repassant le mélange d'isomères G_1 contenant encore quelques traces d'hexahydroindane sur platine-alumine à $330^\circ C$ selon un procédé expérimental déjà décrit, (paragraphe III-7-1-2-) "6" disparaît pour former de l'indane.



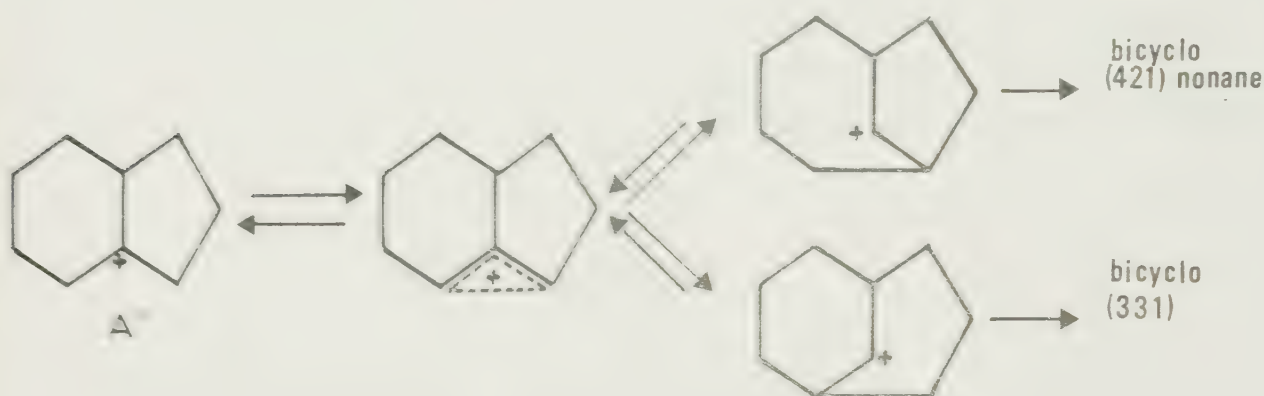
La sélectivité de cette opération ne peut s'expliquer que par un déplacement d'équilibre entre deux structures voisines. L'absence d'alkyl-benzène exclut la possibilité d'un mécanisme procédant par rupture de cycle, puis déshydrocyclisation en indane de la nouvelle molécule formée.

En conséquence, il paraît peu probable que la structure du 8-méthyl-bicyclo-(321)-octane avancée précédemment puisse convenir. Son temps de rétention par analyse chromatographique semble bien être le seul argument en sa faveur (32) , (41).

En effet, il est impossible de passer de cette structure à celle de l'hexahydroindane en une seule étape et ainsi d'expliquer sa transformation en indane par passage sur platine-alumine. Une éventuelle rupture de cycle devrait plutôt nous conduire, après déshydrogénation de la molécule, au 1,2,3-triméthyl-benzène. Même si cette réaction était possible, on ne comprendrait pas pourquoi dans ce cas, seul ce composé serait transformé, alors que les autres bicyclo-(321)-octanes sont apparemment inchangés après passage sur platine-alumine.

La structure du bicyclo-(322)-nonane ne peut convenir car sa formation à partir de l'hexahydroindane ne peut s'expliquer par un mécanisme simple.

Il est difficile de trancher entre les deux structures restantes. En effet, ces deux composés sont formés à partir du même ion carbonium A'' par une transposition de WAGNER et MEERWEIN et remplissent ainsi les conditions exigées pour le produit "6".



- Bicyclo-(331)-nonane

La formation de ce bicyclic a déjà été mentionnée au cours de l'isomérisation de l'hexahydroindane, sans préciser la méthode utilisée pour déterminer sa structure (38), mais son temps de rétention ne correspond pas à celui du produit "6" (38) (32).

- Bicyclo-(421)-nonane

En remarquant que sur colonne capillaire "squalane" les hydrocarbures identifiés au cours de notre étude sortaient dans l'ordre de leur point d'ébullition, nous avons après étalonnage, déterminé celle correspondant au temps de rétention de "6". La comparaison de ce résultat avec la température d'ébullition du bicyclo-(421)-nonane : 157°C (42) confirme les hypothèses qui nous ont conduit à envisager pour "6" la structure de ce composé.

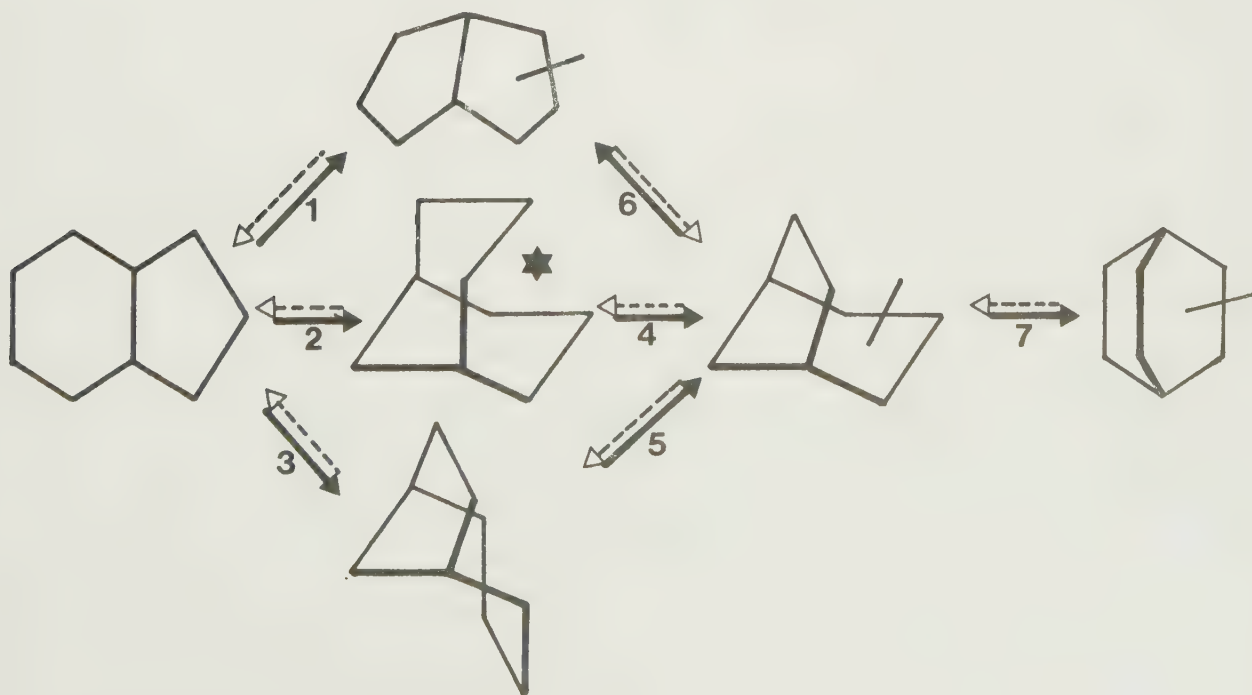
Nous tiendrons cependant compte, lors de l'établissement du mécanisme, de la formation simultanée des bicyclo-(421) et (331) nonanes, bien que ce dernier n'ait jamais été rencontré au cours de notre étude.

En effet, compte tenu des remarques précédentes, il est difficile d'envisager la formation sélective d'un seul de ces composés. l'absence de bicyclo-(331)-nonane pouvant s'expliquer par le jeu des constantes de vitesse.

III-8- Mécanismes

III-8-1- Mécanisme formel

En fonction des résultats précédents, les courbes $TT = f(TTG)$ relatives à l'isomérisation de l'hexahydroindane sur catalyseurs bifonctionnels, peuvent s'interpréter par le mécanisme formel suivant :



Nous avons discuté dans le paragraphe précédent les raisons qui nous ont amené à faire figurer dans ce mécanisme le bicyclo-(331)-nonane. L'absence de ce composé dans nos produits d'isomérisation s'explique en supposant que $K_5 \gg K_2$. Comme nous le verrons au cours de l'étude du mécanisme réel, ce résultat est confirmé par la formation initiale du 6-méthyl-bicyclo-(321)-octane.

La sélectivité initiale importante en produit "6", alors que les pentalanes sont les produits principaux de la réaction (65 % à l'équilibre), entraîne deux conséquences pour le mécanisme au cours de l'établissement de l'équilibre :

a) Les pentalanes seront formés parallèlement par les voies 1 et 6.

b) Le passage à la série des bicyclo-(321)-octanes se fera par les voies 5 et 4.

D'après ce mécanisme la formation intermédiaire de bicyclo-(331) et (421) -nonane s'explique uniquement dans le cas où le produit de départ est l'hexahydroindane.

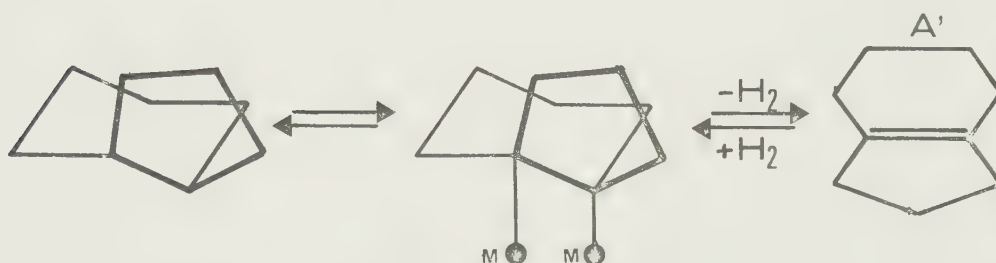
III-8-2- Mécanisme réel

Il est admis, en accord avec la théorie des catalyseurs bifonctionnels de MILLS (8), que le mécanisme de l'isomérisation s'interprète par la formation intermédiaire d'une oléfine qui diffuse de la surface du métal vers les centres actifs du support (43) (44). On a montré d'autre part, que les carbures saturés bicycliques sur ce type de catalyseur et les oléfines correspondantes sur catalyseur acide, subissaient les mêmes transformations structurales (45).

Ainsi, en nous inspirant des travaux de G. JOACHIMSMANN (46) sur l'isomérisation d'oléfines du système méthyl-bicyclo-(222)-octanique, nous avons pu déterminer la structure des différentes oléfines intermédiaires, en particulier celle de l'hexahydroindane qui correspond à l'hexahydro-2,3,4,5,6,7-indène.

Son mécanisme de formation est le suivant :

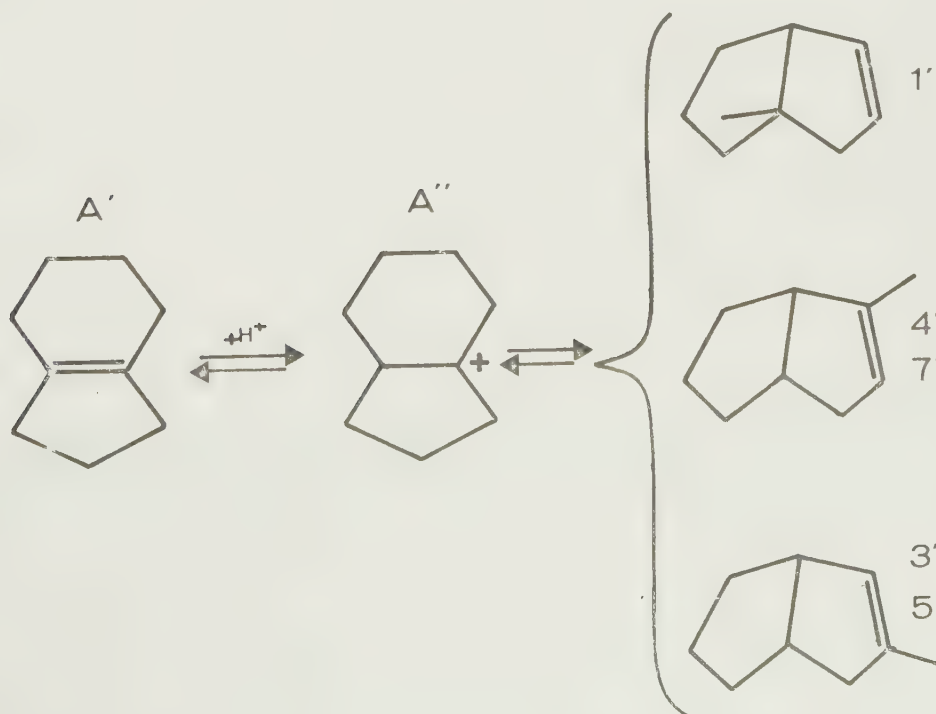
Site métallique



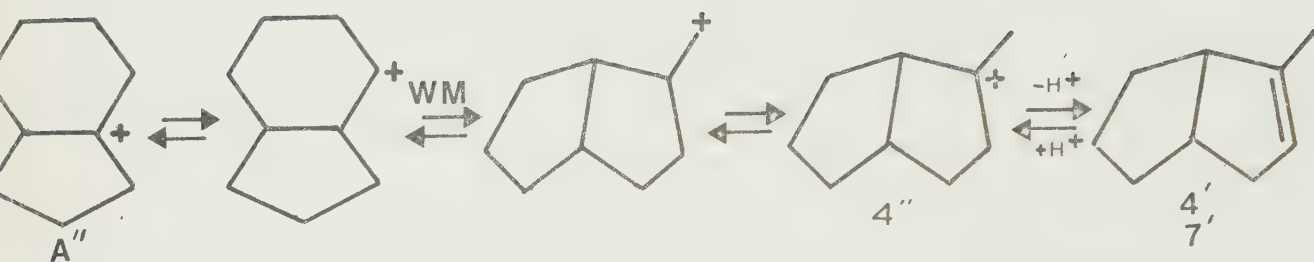
VOIE 1

Le passage de A' à la série des pentalanes s'explique par un mécanisme classique de transpositions de WAGNER et MEERWEIN.

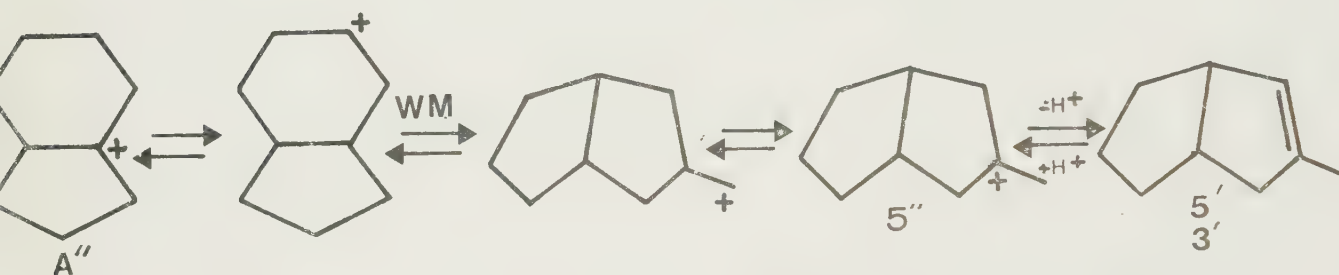
Support :

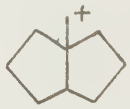


Passage de A'' à 4' et 7' :

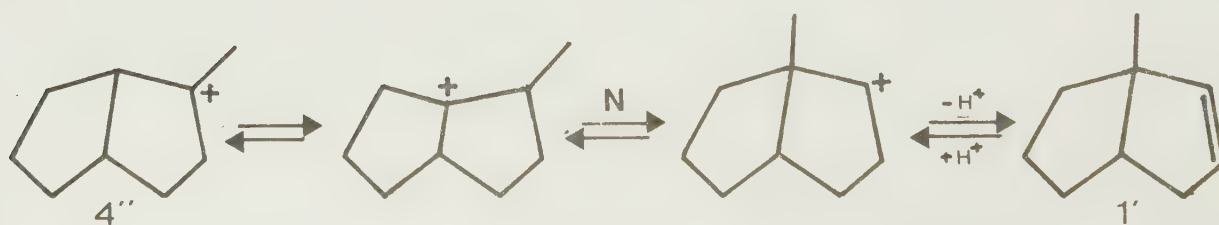


Passage de A'' à 3' et 5' :



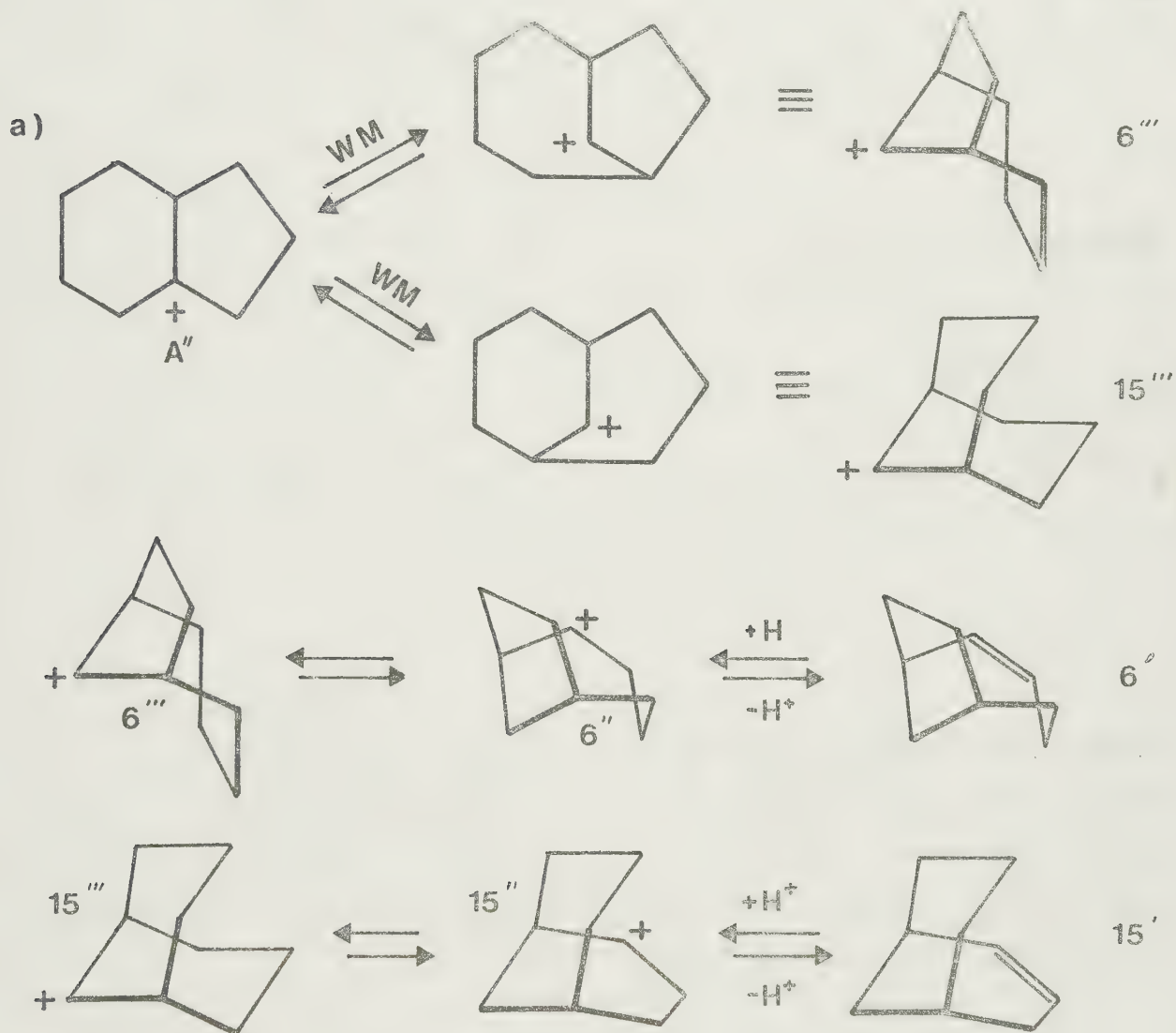
Le passage de A'' à 1' ne peut pas se faire par une transposition de WAGNER et MEERWEIN : elle nous conduirait à la formation d'un carbocation de type suivant  qui ne pourrait désorber sous forme d'oléfine.

Le passage à 1' peut s'imaginer à partir de 4'', 7'' par un réarrangement de type NAMETKIN (déplacement de $-CH_3$).



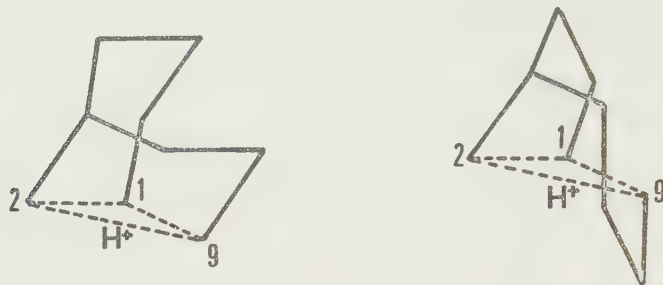
VOIES 2 ET 3

Le passage de A'' aux systèmes bicyclo-(331) et (421)-nonanes a déjà été décrit dans le paragraphe III-7-2-2-, il s'explique par une transposition classique de WAGNER et MEERWEIN (Réaction a).



La difficulté majeure est l'étape (6''' = 6'') et (15''' = 15'') qui nécessite un saut d'ion hydruure entre deux carbones en β par dessus la tête de pont.

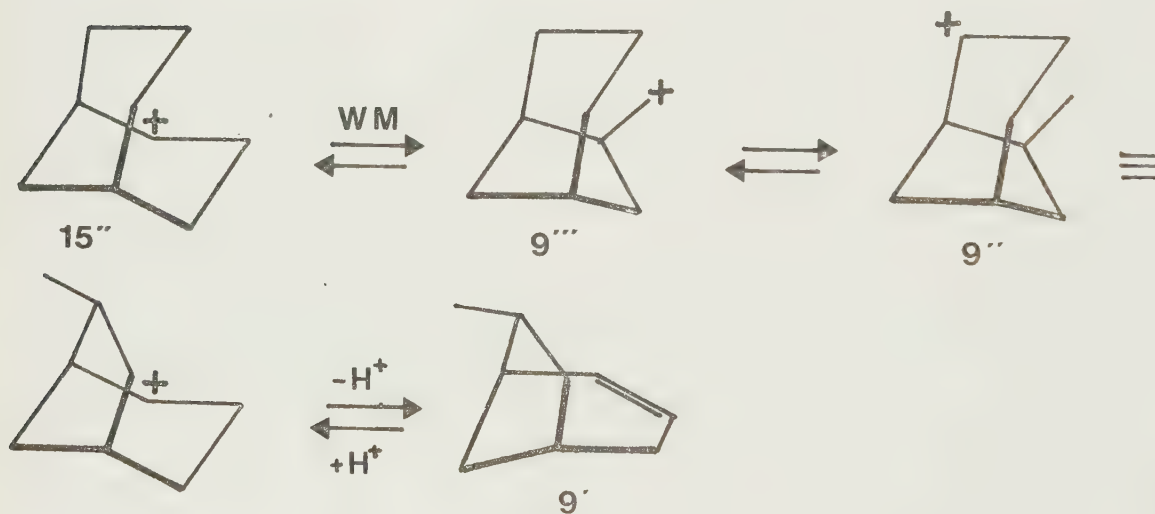
Il faut admettre l'intervention d'un carbonium non classique du type nortricyclonium proposé par ROBERTS et coll. (47) dans certaines transpositions de la série du norbornane.



Les trois orbitales sp_2 non utilisées des carbones 1, 2 et 9 se recouvrent sur un noyau H, tandis que les trois orbitales p non hybridées assurent une liaison entre ces trois carbones.

VOIES 4 ET 5 : Passage au système méthyl-bicyclo-(321)-octane

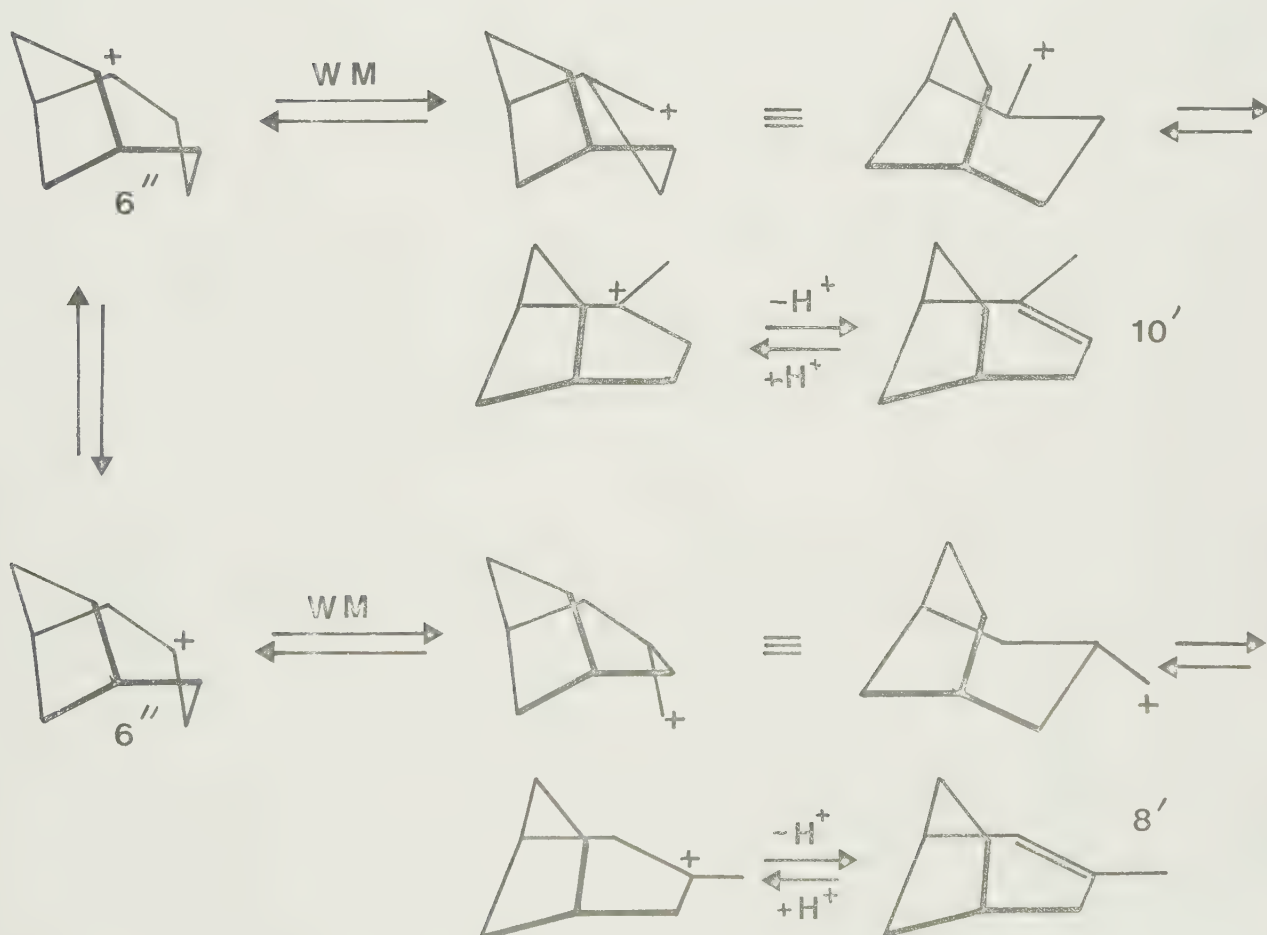
—A partir de 15'' nous formons, par transposition de WAGNER et MEERWEIN, le 6-méthyl-bicyclo-(321)-octane.



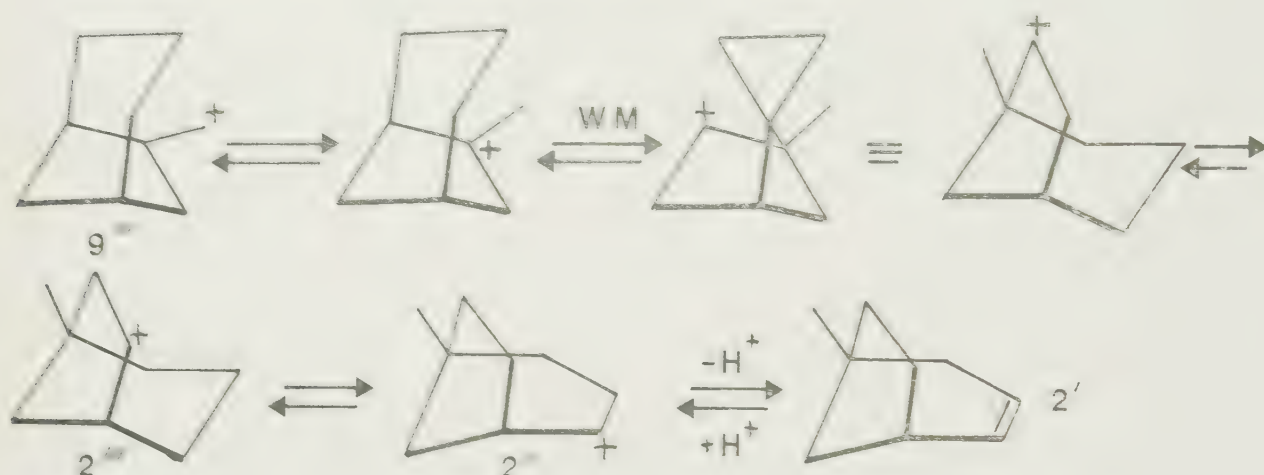
L'étape 9'''- 9'' qui nécessite un saut d'ion hydrure entre deux carbones en β a déjà été discutée.

Le passage de 15'' à 9' puis 9 (exo-6-méthyl-bicyclo-(321)-octane) doit être une réaction très rapide, car ce produit apparaît dès le début de la réaction, en même temps que 6''. Ce résultat nous permet d'expliquer l'absence de bicyclo-(331)-nonane dans nos produits de réaction.

- A partir de 6'', nous formons par transposition de WAGNER et MEERWEIN les 2 et 3-bicyclo-(321)-octanes.

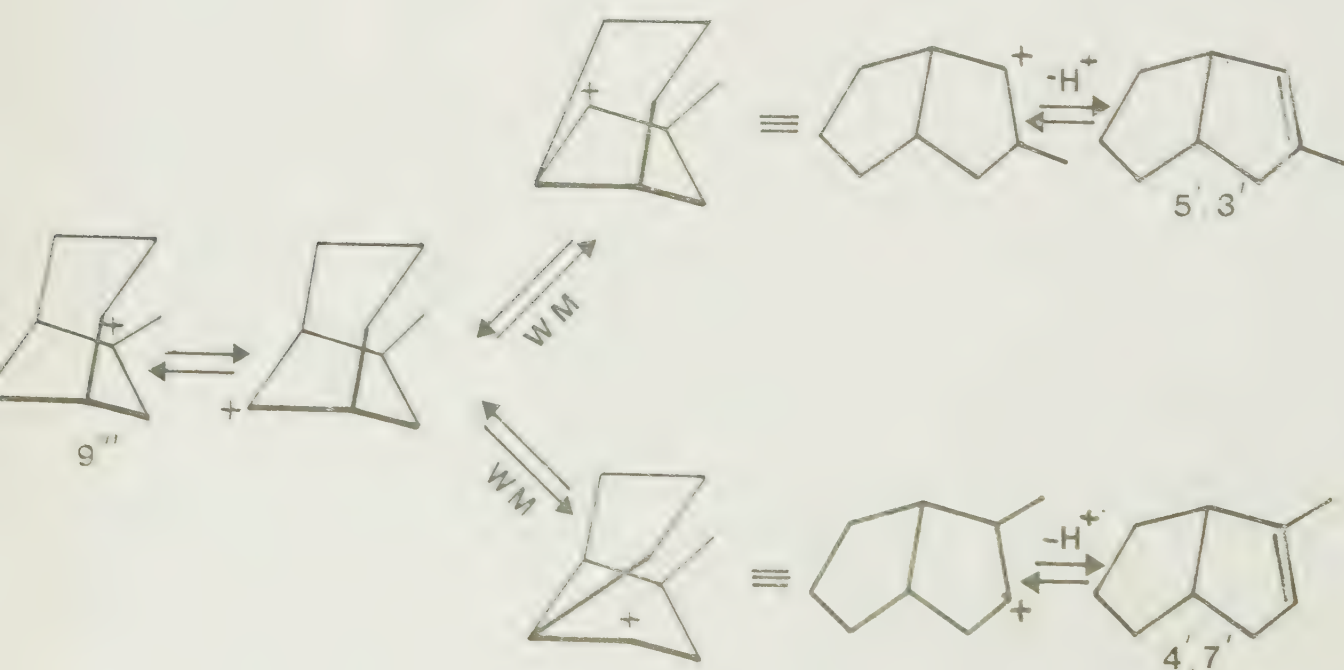


- Le 1-méthyl-bicyclo-(321)-octane ne peut pas se former directement à partir de 16" ou 6". Il est nécessaire d'envisager une deuxième transposition de WAGNER et MEERWEIN à partir de 9". Ce résultat est confirmé par l'étude des courbes $TT = f(TTG)$ qui attribuent à ce composé une sélectivité initiale nulle.

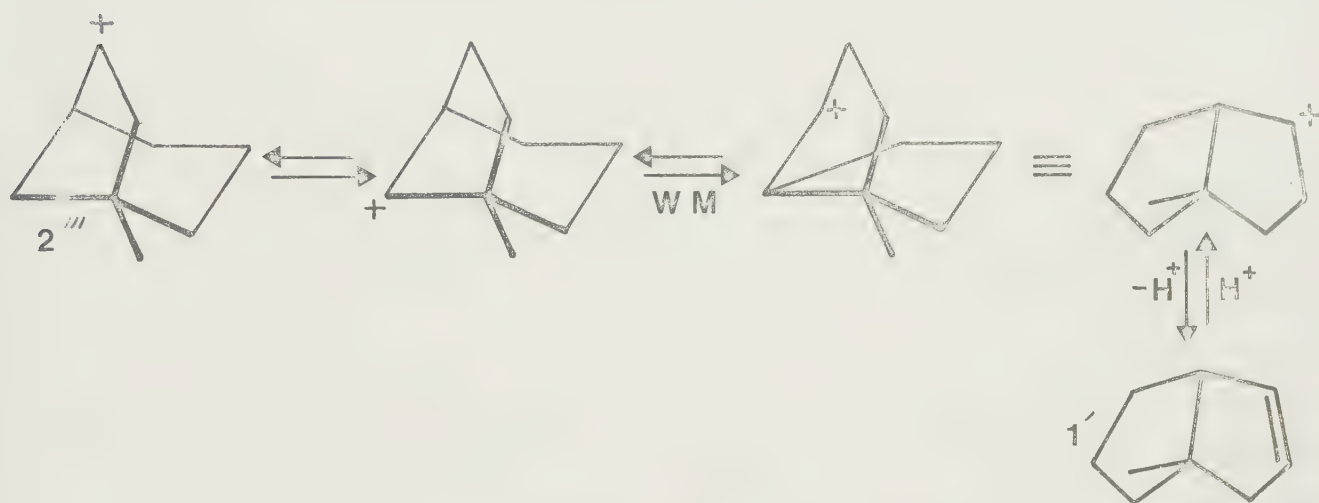


VOIE c : Passage du système bicyclo-(321)-octanique aux pentalanes

A partir de 9''', nous formons directement par des voies parallèles les 2 et 3 méthyl-bicyclo-(330)-octanes.

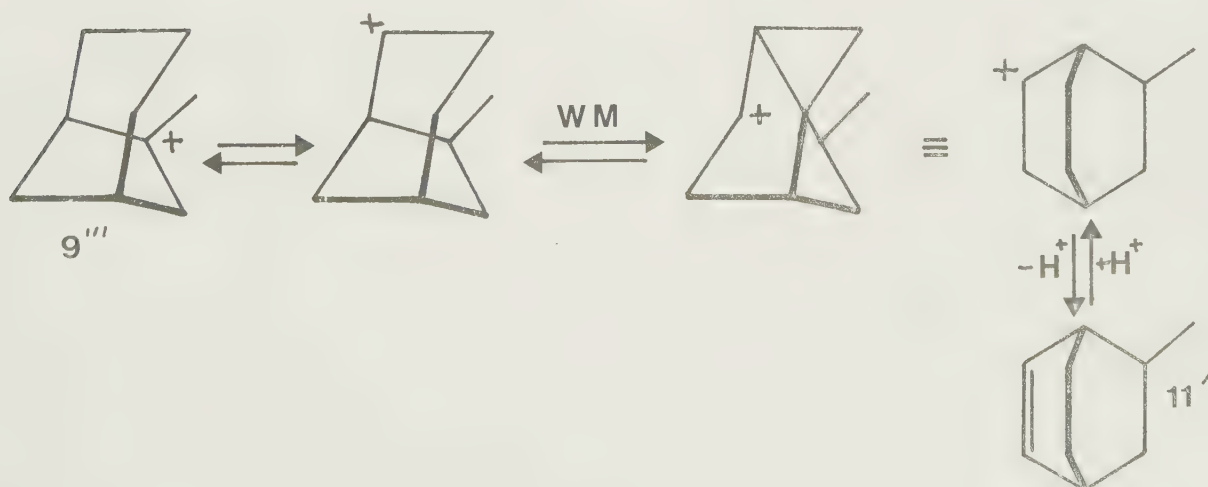


La formation du 1-méthyl-bicyclo-(330)-octane peut s'envisager à partir de 2''' avec un saut d'ion hydrure suivi d'une transposition de WAGNER et MEERWEIN.



VOIE 7 : Passage au système bicyclo-(222)-octanique

Ce composé entre pour une très faible proportion dans la composition de notre mélange à l'équilibre. Nous n'avons observé que le 2-méthyl-bicyclo-(222)-octane. Le mécanisme de sa formation s'interprète facilement à partir de 9''' par saut d'ion hydrure suivi d'une transposition de WAGNER et MEERWEIN.



Par passage sur les centres actifs du métal, l'hydrogénation de ces différentes oléfines nous permet de passer aux hydrocarbures correspondants.

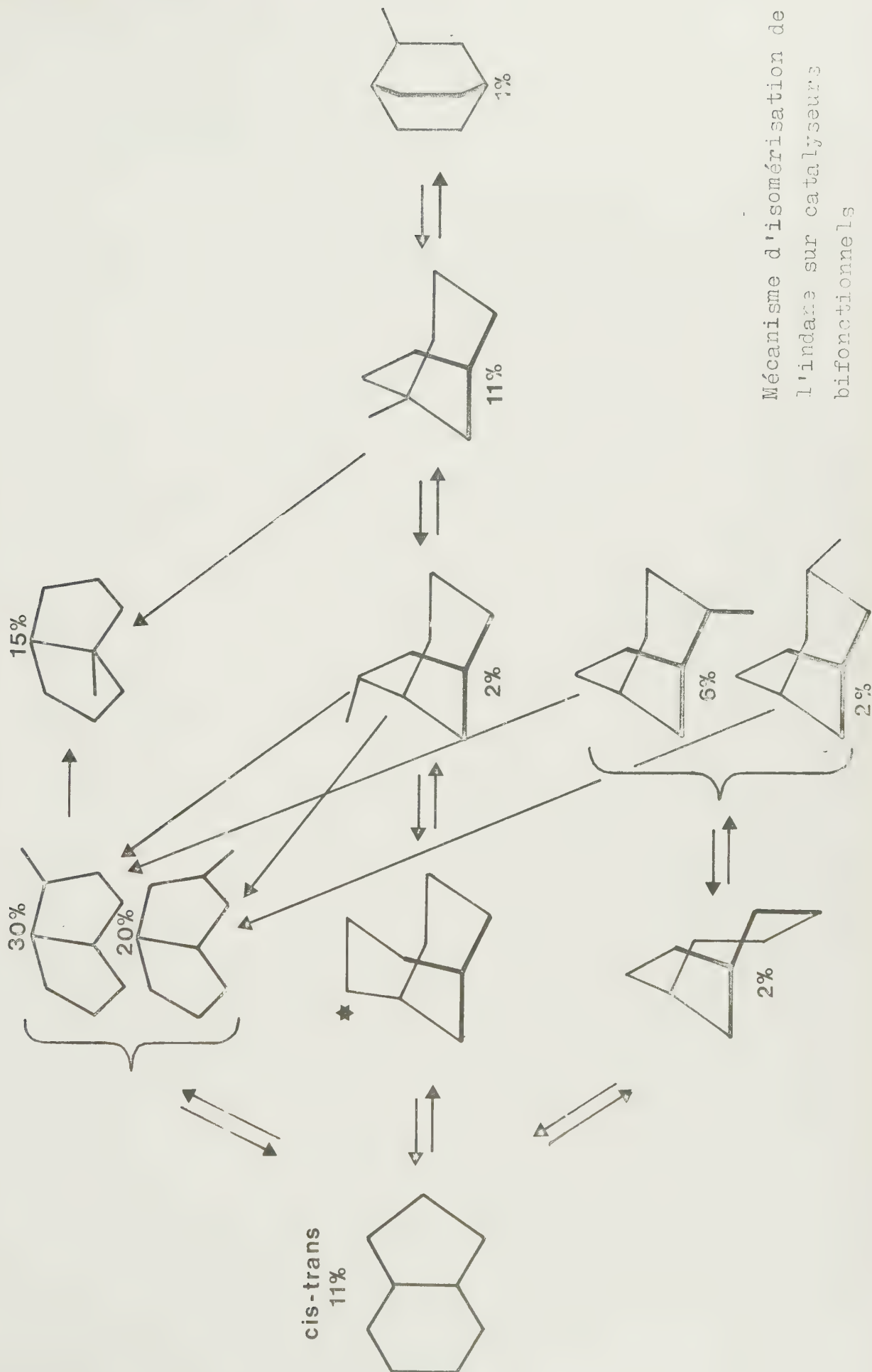
Nous résumons dans le tableau **4** :

- le mécanisme d'isomérisation de l'hexahydroindane exposé précédemment en indiquant la composition du mélange à l'équilibre à 340°C (opération 2).

Les proportions importantes de pentalanes formées au cours de nos expériences (65 % des produits de réaction), confirment les résultats obtenus au cours de l'isomérisation de ces bicycles sur catalyseurs acides (33), (36), (38). Ce résultat s'explique par la différence d'entropie qui existe entre ce composé et les autres bicyclo-(321) et (222)-octanes (48). Différence due en partie à des considérations de rigidité de la molécule, le pentalane cis étant, comme ses homologues supérieurs en C₉ et C₁₀ (hexahydroindane et décaline) une molécule flexible donc plus stable à haute température (49) .

Mécanisme d'isomérisation de
l'indane sur catalyseurs
bifonctionnels

TABEAU 4



IV - CONCLUSIONS

Dans des conditions d'hydrogénation destructive, l'indane en présence de catalyseurs bifonctionnels, conduit à un mélange de produits semblables à celui obtenu par isomérisation de l'hexahydroindane sur catalyseur acide.

Cette réaction se caractérise par l'absence totale de produits d'hydrogénolyse (voir 1er Chapitre), même sur catalyseurs à base de cobalt et nickel et de produits de dégradation ou de condensation généralement formés sur catalyseurs acides.

Ces conditions particulièrement favorables, nous ont permis, en travaillant à température élevée (340°C), de déplacer l'équilibre d'isomérisation vers la formation de pentalanes (65 % des produits de réaction).

La mise en évidence, au cours de l'établissement de l'équilibre, de la formation intermédiaire de bicyclo-(331) et (421) nonane nous a permis de proposer un mécanisme expliquant l'évolution du système. L'absence apparente d'intermédiaires réactionnels au cours de l'isomérisation de l'hexahydroindane sur catalyseurs acides, peut s'expliquer en supposant que l'étape initiale correspondant à la formation d'un carbocation est moins sélective sur catalyseur acide que sur catalyseur bifonctionnel. On favoriserait ainsi la voie 1 aux dépens des voies 2 et 3.

IV - CONCLUSION

Après nous être affranchi des problèmes inhérents à la pureté du réactif (présence de composés azotés dans l'indène de départ), nous avons étudié le comportement de l'indane sur catalyseurs métalliques (Ni, Co, Cu, Fe, Pt, Pd) dans des conditions d'hydrogénation destructive sous pression.

La réaction se déroule nécessairement en deux étapes :

- Entre 160 et 250°C la première étape correspond à la formation d'hexahydroindane, sélectionnant ainsi parmi les métaux utilisés ceux qui catalysent l'hydrogénation du noyau aromatique (Ni, Co, Pt).

- A partir de 300°C, l'orientation de la réaction dépend essentiellement du support employé (kieselguhr, alumines silice-alumine) et peut donner naissance soit à des produits d'hydrogénolyse sur support inerte (kieselguhr) ou peu acide (alumines), soit d'isomérisation sur support acide (silice-alumine). Nous n'avons jamais observé, même sur alumine acide la présence simultanée de ces deux types de réactions.

a) Hydrogénolyse

L'hydrogénolyse se caractérise par une coupure du cycle en C₅ (sélectivité de 100 %) principalement au niveau des liaisons 2-3 et 3-4 (sélectivité de 92 %). La composition du mélange final dépend de la nature du métal employé :

- seuls le nickel et le cobalt sont actifs, la différence principale se situant au niveau de la sélectivité en produits de coupures primaires (92 % sur nickel et 60% sur cobalt).

- Le platine ne nous a jamais permis de dépasser le stade de l'hexahydroindane.

b) Isomérisation

L'isomérisation sur catalyseurs bifonctionnels se caractérise par l'absence totale de produits de dégradations et de condensations, permettant ainsi, en travaillant à température élevée (340°C), de former des quantités importantes de pentalanes (65 % à l'équilibre). La distribution des produits de réaction est indépendante de la nature du métal utilisé (Ni, Co, Pt) dans la mesure où ce métal est actif pour l'hydrogénation.

La mise en évidence de composés intermédiaires : bicyclo-(421)-nonane et probablement bicyclo-(331)-nonane, au cours de la réaction, nous a permis de proposer un mécanisme expliquant la formation simultanée de chaque isomère bicyclique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.A. KAZANSKII et A.Z. RUMYANTSEVA
Chem. Abstr., 1948, 42, 4535.
- (2) I.A. MUSAIEV
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1949, 66, 397.
Chem. Abstr., 1949, 43, 6566.
- (3) F.G. CIAPETTA
Ind. Engng. Chem., 1953, 45, 159.
- (4) G. MAIRE, G. PLOUIDY, J.C. PRUDHOMME et F.G. GAULT
Journal of catalysis, 1965, 4, 556-569.
- (5) J.H. SINFELT
Catalysis Reviews, 1969, 3 (2), 175-205.
- (6) J.E. GERMAIN et F. GAULT
Bull. Soc. chim., 1954, p. 792-797.
- (7) J.E. GERMAIN
Bull. Soc. chim., 1966, p. 22.
- (8) G.A. MILLS, H. HEINEMANN et coll.
Ind. Engng. Chem., 1953, 45, 154.
- (9) F.G. CIAPETTA et J.B. HUNTER
Ind. Engng. Chem., 1953, 45, 147.
- (10) N.B. TUROVA-POLLAK
J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1936, 6, 947-9.
Chem. Abstr., 1936, 31, 681.
- (11) V.N. IPATIEFF, HERMAN PINES et E.E. MEISINGER
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2685.
- (12) V. PENCEV, N. DAVIDOVA
Brennstoff Chem., 1968, 49, 33.

- (13) F.E. SHEPHARD et J.J. ROONEY
Journal of Catalysis , 1964, 3 , 129-144.
- (14) O.V. BRAGIN, G.K. GUR'YANOVA et A.L. LIBERMAN
Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R., 1965, 160 , 823-825.
- (15) R.A. SANFORD et S.M. KOVACK
US. 2.916.529, Déc. 8, 1959.
- (16) F. GAULT
Ann.Chim., 1960
- (17) M.A. DOLLIVER, T.L. GRESHAM, G.B. KISTIAKOVSKY et
W.E. VAUGHAN
J.amer.chem.Soc., 1937, 59 , 831.
- (18) CONVERT, HOMER et ADKINS
J.amer.chem.Soc., 1932, 54 , 1651.
- (19) R.B. ANDERSON, J.T. Mc CARTNEY
Ind. Engng.Chem., 1947, 39 , 1618.
- (20) J.C. LAMBERT
Rapport de D.E.A., 1970.
- (21) V.N. IPATIEFF , HERMAN PINES et E.E. MEISINGER
J.amer.chem.Soc., 1949, 71 , 2934.
- (22) E.S. NAIDUS et M.B. MUELLER
J.amer.chem.Soc., 1950, 72 , 1829.
- (23) B.A. KAZANSKII et E.M. TERENCEVA
Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1950, 72 , 511-13.
Chem.Abstr., 1950, p. 7785.
- (24) C. CLEMENT et R. MONTARNAL
Bull.Soc.chim., 1964, 65 , 334.
- (25) V.PENCEV et L. BERANEK
Coll.czech.chem.Comm., 1965, 30 , 3339.
- (26) N. DAVIDOVA, V.PENCEV et L. BERANEK
Coll.czech.chem.Comm., 1968, 33 , 1229.
- (27) S.E. RAIK
Chem.Abstr., 1952, 46 , 8617.
- (28) Handbook of Chemistry D - 51.

- (29) F.G. CIAPETTA et J.B. HUNTER
Ind. Engng. Chem., 1953, 45, 147.
- (30) I.V. KALECHITS, K.A. PAVLOVA
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1961, 38
Chem. Abstr.,
- (31) TAO-YU-LIN et coll.
Chem. Abstr., 1960, 54, 5987.
- (32) E.I. BAGRII, P.I. SAMIN, N.S. VOROB'YEVA et A.L. PETROV
Neftekhimiya, 1967, 7 (4), 515-18.
- (33) A.F. PLATE, N.A. BELIKOVA, A.A. BOBYLEVA, N.I. GUSAR
et S.V. VITT
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1965, 163 (4), 902-5.
- (34) N.S. VOROB'YEVA et A.A. PETROV
Neftekhimiya, 1965, 5 (6), 801-8.
- (35) N.A. BELIKOVA, A.F. PLATE et A.A. BOBYLEVA
Zh. Organ. Khim., 1966, 2 (1), 46-53.
- (36) J. KNOTNERUS et A.F. BICKEL
Rec. Trav. chim., 1964, 83, 400.
- (37) M.B. TUROVA-POLIAK et F.I. PODOL'SKAYA
J. gen. Chem. U.R.S.S., 1937, 7, 1738.
Chem. Abstr., 1938, 538, 32.
- (38) E.I. BAGRII et T.N. DOLGOPOLOVA
Neftekhimiya, 1970, 10 (4), 475-9.
- (39) ABRAHAM SCHNEIDER
U.S. 3,188,358.
- (40) N.A. BELIKOVA, A.A. BOBYLEVA et A.F. PLATE
Zh. Organ. Khim., 1966, 2 (1), 77-83.
Chem. Abstr., 1966, 1410 c 64.
- (41) N.A. BELIKOVA, A.A. BOBYLEVA et A.F. PLATE
Zh. Organ. Khim., 1968, 4 (3), 424-9.

- (42) W. JAUNE
Chem. Abstr., 1954, 56 , 996.
- (43) F.G. CIAPETTA
Ind. Engng. Chem., 1953, 45 , 162.
- (44) R. MAUREL et J.E. GERMAIN
Bull. Soc. chim., 1960, p. 930.
G.A. MILLS, H. HEINEMANN
Ind. Engng. Chem., 1953, 45 , 134.
- (45) R. MAUREL et J.E. GERMAIN
C.R. Acad. Sci., 1960, 251 , 2551-53.
J.E. GERMAIN et M. BLANCHARD
Bull. Soc. chim., 1960, p. 473.
- (46) G. JOACHIMSMANN
Thèse Faculté des Sciences de LILLE , Juin 1966.
J.E. GERMAIN et M. BLANCHARD
Advances in Catalysis, 1969, 20 , 267.
- (47) ROBERTS, LEE, SAUNDERS
J. amer. chem. Soc., 1954, 76 , 4501.
- (48) P.R. SCHLEYER, K.R. BLANCHARD et C. D. WOODY
J. amer. chem. Soc., 1963, 85 , 1358.
- (49) N.L. ALLINGER et J.L. COKE
J. amer. chem. Soc., 1960, 82 , 2553.

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION GENERALE.....	1
II - HYDROGENOLYSE DE L'INDANE.....	5
- Introduction.....	5
- Appareillage et techniques.....	6
préparation.....	12
- Catalyseurs	
réduction.....	16
- Etude préliminaire.....	17
- Résultats.....	19
- Discussion des résultats	
a) Mise en évidence de l'empoisonnement des catalyseurs.....	36
b) Influence des facteurs expérimentaux sur la distribution des produits.....	38
- Mécanisme.....	41
- Conclusion.....	51

III - ISOMERISATION DE L'HEXAHYDROINDANE

- Introduction.....	53
- Appareillage et mode opératoire.....	53
préparation.....	54
- Catalyseurs	
réduction.....	55
- Analyse.....	56
- Résultats.....	59
- Identification des produits.....	64
a) Mise en évidence des isomères.....	64
b) Identification des isomères.....	71
c) Discussion des résultats.....	77
- Mécanismes.....	85
a) Mécanisme formel.....	85
b) Mécanisme réel.....	86
- Conclusion.....	97

IV - CONCLUSION GENERALE.....	99
-------------------------------	----

V - BIBLIOGRAPHIE.....	101
------------------------	-----

Vu :

Les membres du Jury :

J. E. GERMAIN

G. DESCOTES

J. P. WAUQUIER

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U. E. R. de Chimie
Biochimie.

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 30 Novembre 1972.

Le Président de l'Université
Claude Bernard .

J. BOIDIN.

